

Fabiola Martínez Navarro

**TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES INDUSTRIALES
MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN
Y COAGULACIÓN CONVENCIONAL**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM
978-84-8427-606-7



Ediciones de la Universidad
de Castilla-La Mancha

Cuenca, 2008



UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional

Fabiola Martínez Navarro

Departamento de Ingeniería Química

Ciudad Real, 2007



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



***TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES MEDIANTE
ELECTROCOAGULACIÓN Y COAGULACIÓN
CONVENCIONAL***

MEMORIA

**que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química
presenta**

Fabiola Martínez Navarro
Ciudad Real, 2007

D. Pablo Cañizares Cañizares, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha, y

D. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo, Profesor Titular de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado: “*Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional*”, constituye la memoria que presenta Dña. Fabiola Martínez Navarro para aspirar al grado de Doctor en Ingeniería Química y que ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha bajo su dirección.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Ciudad Real a tres de septiembre de dos mil siete.

Pablo Cañizares Cañizares

Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo

Son muchas las personas que de una manera u otra han contribuido a la realización de esta tesis, y a todas ellas quiero expresarles mi agradecimiento.

En el plano académico, quiero agradecer al Departamento de Ingeniería Química, a los Catedráticos Antonio de Lucas como líder del grupo y a Jose Luis Valverde como Director de Departamento, por haberme brindado la oportunidad de completar mi formación, realizando la tesis doctoral en este grupo de investigación, que se ha convertido en mucho más que eso para mí.

A mis directores de tesis, por depositar su confianza en mí para la realización de este doctorado. A Pablo por su ayuda, sus consejos, sus comentarios, y por el aporte de un punto de vista diferente sobre el trabajo, que siempre es tan necesario. A Manolo por su constante ayuda, sus ideas, su motivación y sus ánimos, por su gran valía como científico, y sobretodo, por su excepcional calidad humana.

También quiero agradecer a Jesusa Rincón su comprensión durante este curso en Toledo, en el que me ha permitido emplear gran parte de mi tiempo en esta tesis, para restarlo de mi nueva investigación.

A los profesores Karine Gröenen y André Savall por su atención, ayuda y consejo en todo momento durante mi estancia en Toulouse, en la que me hicieron sentir como en casa.

Al profesor Keith Scott, por acogerme en su grupo de investigación durante mi estancia en Newcastle. A mis compañeros de laboratorio de Newcastle con los que compartí muy buenos momentos.

A todos mis nuevos compañeros de Toledo, Virginia, Amparo, Alicia, Rubén, Rafa, Susana, Ana, María y a todos los demás, que me han acogido como una más desde el principio, y me han hecho tan llevadera esta última etapa de mi tesis. Por sus ánimos en los momentos de espera, y por los divertidos ratos que hemos disfrutado, y espero disfrutemos juntos en el futuro.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química de Ciudad Real, que con el tiempo se han convertido en amigos: A Cristina, que ha sido partícipe de tantísimos momentos de esta tesis, por su ayuda, por su complicidad, por ser una amiga más que una compañera. A Rubén, que siempre ha estado dispuesto a dejar sus quehaceres para ayudarme. A Marly, con la que he compartido experimentos y muchísimas cosas más. A Jesús, que fue mi punto de apoyo en el comienzo de este trabajo. A Mario y PacoChus, que desde mi llegada al CICAT me ofrecieron su ayuda y simpatía. A Carolina y Ana Gabaldon, que desde hace tanto tiempo me han acompañado en mis andanzas, dentro y fuera de la universidad. A Paco Larrondo, que con sus despistes hacía tan divertido el trabajo en el laboratorio. A Carlos, por su ayuda y apoyo en la investigación. A JoseJu que se ha encargado de la animación del laboratorio, y a todos los demás compañeros del departamento.

A mis amigos, a los de siempre, y a los que he ido encontrando en el camino. Porque todos ellos me han hecho olvidar por un momento todas mis preocupaciones para disfrutar de su compañía y su cariño, a todos ellos, muchísimas gracias.

A JuanRa, por estar ahí siempre, por comprenderme y animarme en los malos momentos, y por compartir y hacer aún mejores los buenos. Porque tu más que nadie has vivido el progreso de esta tesis, muchísimas gracias.

A mi familia, por su cariño incondicional. A mis padres y a mi hermana, por la confianza que siempre han depositado en mi, porque me han apoyado y animado en mis decisiones, y porque con su ejemplo me han enseñado que merece la pena esforzarse para conseguir lo que se desea.

"Si cerráis la puerta a todos los errores, también
la verdad se quedará fuera"

Rabindranath Tagore

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA TESIS

Artículos

Cañizares, P.; Carmona, M.; Lobato, J.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A. Electrodissolution of Aluminium Electrodes in Electrocoagulation Processes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44** (2005) 4178.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Carmona, M.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Continuous Electrocoagulation of Synthetic Colloid-Polluted Wastes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44** (2005) 8171.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Electrochemically Assisted Coagulation of Wastes Polluted with Eriochrome Black T, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45** (2006) 3474.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes, *Environmental Science and Technology*, **40** (2006) 6418.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing-processes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45** (2006) 8749.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Break-up of Oil-in-Water Emulsions by electrochemical techniques, *Journal of Hazardous Materials*, **145** (2007) 233.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Colloids, *Separation Science and Technology*, **42** (2007) 2157.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, *Journal of Hazardous Materials*, 10.1016/j.jhazmat.2007.05.043 (en imprenta).

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Sáez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Modelling of wastewater electrocoagulation processes. Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters. *Separation and Purification Technology*, doi:10.1016/j.seppur.2007.08.003 (en imprenta).

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Sáez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Modelling of wastewater electrocoagulation processes. Part II. Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, doi:10.1016/j.seppur.2007.08.005 (en imprenta).

Presentaciones a Congresos

Cañizares, P.; Rodrigo, M.A.; Lobato, J.; Carmona, M.; Sáez, C.; Martínez, F. *Viabilidad de los Tratamientos Electroquímicos en la Depuración de Aguas Residuales* (Comunicación Oral)

Congreso: Mesa española del Tratamiento de Aguas 2004, Sitges (España), Febrero 2004.

Cañizares, P.; Rodrigo, M.A.; Lobato, J.; Carmona, M.; Sáez, C.; Martínez, F. *Tecnología electroquímica y Medioambiente* (Póster)

Congreso: Mesa española del Tratamiento de Aguas 2004, Sitges (España), Febrero 2004.

Cañizares, P.; Lobato, J.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A. *Coagulation of colloidal wastewaters. A comparison between the chemical and the electrochemical technologies* (Comunicación oral)

Congreso: 55th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki (Greece), Septiembre 2004.

Rodrigo, M.A.; Martínez, F.; Cañizares, P.; Lobato, J.; Carmona, M. *Chemical and electrochemical coagulation of synthetic textile and colloidal wastewaters* (Conferencia Invitada)

Congreso: 56th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Busan (Korea), Septiembre 2005.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Carmona, M.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Influence of the operation mode in conventional and electrochemical coagulation processes* (Póster)

Congreso: 7th European symposium on electrochemical engineering, Toulouse (France), Octubre 2005.

Cañizares, P.; Carmona, M.; Lobato, J.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A. *Chemical and electrochemical coagulation of colloidal wastewaters* (Comunicación oral)

Congreso: 10º Congreso mediterráneo de ingeniería química, Barcelona (España), Noviembre 2005.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Procesos de coagulación y electrocoagulación para el tratamiento de efluentes industriales* (Póster)

Congreso: Mesa española del Tratamiento de Aguas 2006, Valencia (España), Marzo 2006.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Electrocoagulación de aguas residuales sintéticas con electrodos de aluminio* (Comunicación oral)

Congreso: XXVIII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de la RSEQ, IX Iberic meeting on electrochemistry, La Coruña (España), Julio 2006.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Lobato, J.; Jiménez, C.; Rodrigo, M.A. *Coagulation and electrocoagulation with aluminium hydrolysing salts* (Comunicación oral)

Congreso: 57th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Edimburgo (Reino Unido), Agosto 2006.

Cañizares, P.; Jiménez, C.; Martínez, F.; Sáez, C.; Rodrigo. M.A. *Influencia del material electródico empleado en el proceso de electrocoagulación de aguas residuales sintéticas* (Comunicación oral)

Congreso: XXIX Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ, Lleida (España), Julio 2007.

Cañizares, P.; Jiménez, C.; Martínez, F.; Sáez, C.; Lobato, J.; Rodrigo. M.A. *Electrocoagulation of synthetic wastewaters using aluminum and iron as electrode material* (Póster)

Congreso: 58th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Banff (Canadá), Septiembre 2007.

Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Sáez, C.; Rodrigo. M.A. Comparación de los procesos de electrocoagulación y coagulación convencional de aguas residuales sintéticas (Comunicación oral)

Congreso: XXXI Reunión bienal de la RSEQ, Toledo (España), Septiembre 2007.

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis doctoral ha sido financiada por la **Consejería de Educación y Ciencia** de la **Junta de Comunidades de Castilla la Mancha**, mediante la concesión de una Beca Predoctoral para la Formación de Personal Investigador. Asimismo, el **Ministerio de Ciencia y Tecnología** y la **Unión Europea** han financiado este trabajo a través de los proyectos CTM2004-03817/TECNO y CONSOLIDER INGENIO 2010 (CSD2006-0044).

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
Resumen	3
Abstract	9
2. INTRODUCCIÓN	15
2.1. Antecedentes	17
2.2. La coagulación química	19
2.3. La electrocoagulación como alternativa al proceso de coagulación química	25
2.3.1. Material electródico	28
2.3.2. Factores que afectan al proceso de electrocoagulación	29
2.3.3. Reactores para procesos de electrocoagulación	30
2.4. Química del Al(III) en disolución acuosa	34
2.5. Efluentes acuosos susceptibles de ser tratados por coagulación	38
2.5.1. Efluentes coloidales	39
2.5.2. Efluentes emulsionados	41
2.5.3. Efluentes contaminados con materia orgánica disuelta	42
2.6. Bibliografía	44
3. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO	47
4. MATERIAL Y MÉTODOS	53
4.1. Dispositivos experimentales	55
4.1.1. Unidad de coagulación asistida electroquímicamente (o electrocoagulación)	55
4.1.2. Unidades de coagulación química	57
4.2. Técnicas analíticas	59
4.2.1. Medida de Turbidez	59
4.2.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	59

4.2.3. Carbono Orgánico Total (COT) y Carbono Inorgánico (CI)	60
4.2.4. Medida de concentración de aluminio	60
4.2.5. Medida espectrofotométrica de la reacción aluminio-ferrón para la caracterización de las especies de aluminio en disolución	61
4.2.6. Medida de potencial Z	62
4.2.7. Medida de pH	62
4.3. Productos utilizados	62
4.3.1. Preparación del agua residual sintética	62
4.3.2. Otros productos	63
4.4. Procedimientos operativos	63
4.4.1. Procedimiento operativo para determinar el pretratamiento de los electrodos de aluminio	63
4.4.2. Procedimiento operativo para el estudio de la disolución química de superficies de aluminio	64
4.4.3. Procedimiento operativo para el estudio de electrodisolución de superficies de aluminio	64
4.4.4. Procedimiento operativo para la caracterización de las especies de hidrólisis de aluminio generadas	65
4.4.5. Procedimiento operativo para el estudio del proceso de electrocoagulación	65
4.4.6. Procedimiento operativo para el estudio del proceso de coagulación química	66
4.5. Bibliografía	67
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	69
5.1. Estudio de la disolución electroquímica de electrodos de aluminio en el proceso de electrocoagulación. Caracterización de las especies de hidrólisis de aluminio generadas en los procesos de coagulación química y electroquímica	71

5.1.1. Generalidades	71
5.1.2. Objetivos y planificación experimental	72
5.1.3. Estudio del proceso de disolución química del aluminio en reactores electroquímicos	76
5.1.4. Estudio del proceso de disolución electroquímica de electrodos de aluminio en reactores electroquímicos	78
i) Proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio en continuo para valores pequeños de carga eléctrica	79
I) Comportamiento general en la electrodisolución de aluminio en continuo	79
II) Efecto de la composición del agua residual y de los parámetros operativos en la electrodisolución de electrodos de aluminio en continuo	81
ii) Proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio en continuo para elevados valores de carga eléctrica	83
5.1.5. Caracterización de las especies de hidrólisis de aluminio generadas en los procesos de coagulación química y electroquímica	85
i) Dosificación química y electroquímica de aluminio en modo de operación discontinuo	85
ii) Dosificación química y electroquímica de aluminio en modo de operación continuo	88
I) Comportamiento general de la especiación de aluminio generada en los procesos de dosificación en continuo	89
II) Influencia de los parámetros de operación en la especiación de aluminio generada en los procesos de dosificación en continuo	92
5.1.6. Modelación del proceso de electrodisolución de aluminio en el proceso continuo de electrocoagulación	97

5.1.7. Conclusiones	105
5.1.8. Bibliografía	107
5.2. Estudio del tratamiento de aguas residuales sintéticas contaminadas con caolinita mediante coagulación convencional y asistida electroquímicamente	109
5.2.1. Generalidades	109
5.2.2. Objetivos y planificación experimental	111
5.2.3. Estudio del proceso de coagulación asistida electroquímicamente de aguas residuales sintéticas contaminadas con caolinita	114
i) Comportamiento general en el proceso de electrocoagulación en continuo	114
ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en el proceso de electrocoagulación en continuo	116
iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente	125
5.2.4. Estudio comparativo de los procesos de coagulación asistida electroquímicamente y coagulación convencional	126
i) Comportamiento general en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo	127
ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo	130
iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación química	134
5.2.5. Conclusiones	136
5.2.6. Bibliografía	137
5.3. Estudio del tratamiento de aguas residuales sintéticas contaminadas con Negro de Eriocromo T mediante coagulación convencional y asistida electroquímicamente	139
5.3.1. Generalidades	139

5.3.2. Objetivos y planificación experimental	140
5.3.3. Estudio del proceso de coagulación asistida electroquímicamente de aguas residuales sintéticas contaminadas con Negro de Eriocromo T	143
i) Comportamiento general en el proceso de electrocoagulación en continuo	144
ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en el proceso de electrocoagulación en continuo	146
iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente	152
5.3.4. Estudio comparativo de los procesos de coagulación asistida electroquímicamente y coagulación convencional	152
i) Comportamiento general en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo	153
ii) Influencia de los parámetros de operación en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo	156
iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación química	160
5.3.5. Conclusiones	162
5.3.6. Bibliografía	163
5.4. Estudio del tratamiento de aguas residuales consistentes en emulsiones de aceite en agua mediante coagulación convencional y asistida electroquímicamente	165
5.4.1. Generalidades	165
5.4.2. Objetivos y planificación experimental	167
5.4.3. Estudio del proceso de coagulación asistida electroquímicamente de aguas residuales sintéticas consistentes en emulsiones de aceite en agua	169
i) Comportamiento general en el proceso de electrocoagulación en continuo	169

ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en el proceso de electrocoagulación en continuo	171
iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente	175
5.4.4. Estudio comparativo de los procesos de coagulación asistida electroquímicamente y coagulación convencional	177
i) Comportamiento general en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo	177
ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo	178
iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación química	182
5.4.5. Conclusiones	184
5.4.6. Bibliografía	185
5.5. Comparación técnica y de costes operativos entre procesos de coagulación convencional y de electrocoagulación	187
5.5.1. Generalidades	187
5.5.2. Objetivos	188
5.5.3. Comparación técnica de los procesos de coagulación en el tratamiento de los tres tipos de aguas residuales estudiadas	189
5.5.4. Comparación preliminar de los costes de operación de los procesos de coagulación electroquímica y convencional	192
5.5.5. Conclusiones	201
5.5.6. Bibliografía	202
5.6. Modelación de los procesos de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales	203
5.6.1. Generalidades	203

5.6.2. Objetivos	205
5.6.3. Premisas generales para el desarrollo del modelo matemático de los procesos de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales	205
5.6.4. Modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con caolinita	207
i) Planteamiento del modelo	208
ii) Resultados	211
5.6.5. Modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con Negro de Eriocromo T	216
i) Planteamiento del modelo	216
ii) Resultados	219
5.6.6. Modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales consistentes en emulsiones de aceite en agua	223
i) Planteamiento del modelo	223
ii) Resultados	225
5.6.7. Conclusiones	229
5.6.8. Bibliografía	230
 6. CONCLUSIONES	 233
Conclusiones	235
Conclusions	238
 7. RECOMENDACIONES	 241
 8. ANEXOS	 245
8.1. Nomenclatura	247
8.2. Hojas de seguridad de los coagulantes comerciales (sulfato de aluminio y policloruro de aluminio) mencionados en la evaluación económica	251

1. RESUMEN

Existen numerosos tipos de aguas y aguas residuales (las aguas de abastecimiento, efluentes industriales consistentes en suspensiones coloidales, aguas residuales contaminadas con macromoléculas orgánicas disueltas o las emulsiones de aceite en agua (O/W)) susceptibles de ser tratadas mediante coagulación, una operación dirigida a la consecución de la desestabilización de los contaminantes mediante su interacción con un reactivo (generalmente, sales de Fe(III) y de Al(III)). Esta operación puede complementar, en el tratamiento de un agua, a operaciones convencionales de separación sólido-líquido (flotación, decantación, etc.). En este contexto, una alternativa novedosa a la adición de disoluciones de sales de Fe(III) y de Al(III) es la generación de estos compuestos in situ, mediante la disolución de láminas metálicas de hierro o aluminio. Para ello, se utilizan las planchas de hierro o de aluminio como ánodos de una celda electroquímica, y se controla la velocidad de aparición de estos componentes modificando la intensidad de corriente que se hace circular por la celda. Este proceso se conoce como electrocoagulación y, en principio, sus defensores aseguran que permite un mejor control en la dosificación de reactivos, y un ahorro significativo en los costes de operación.

Con estas buenas perspectivas depositadas en el empleo de los procesos de electrocoagulación, la presente tesis doctoral fue planteada con la finalidad de incrementar el conocimiento existente en cuanto al uso de electrodos de aluminio en el tratamiento de aguas residuales industriales. En un inicio, el objetivo general de este trabajo se concretó en el estudio de la aplicación de procesos de electrocoagulación en el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con materia coloidal, soluble, o con emulsiones O/W, empleando como material electrodico aluminio, y en la profundización en el conocimiento de la influencia de las condiciones de operación del proceso en los resultados alcanzados por esta tecnología. Este objetivo general se ha ido desglosando en una serie de objetivos parciales:

- Caracterización de los procesos de disolución química y electroquímica de planchas de aluminio cuando éstas son empleadas como electrodos en el proceso de electrocoagulación.
- Caracterización de las especies de hidrólisis de aluminio generadas en los procesos de coagulación convencional y electroquímica.
- Modelación matemática del proceso de electrodisolución de planchas de aluminio, en las condiciones operativas en que éstas son empleadas como electrodos en el proceso de electrocoagulación.
- Determinación de la influencia de las características del agua residual y de las condiciones de operación sobre los procesos de electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con caolinita (como modelo de suspensión coloidal), Negro

de Eriocromo T (como modelo de agua residual contaminada con materia orgánica disuelta), y con emulsiones O/W.

- Comparación de los procesos de coagulación química y electroquímica en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con caolinita, NET, y con emulsiones O/W.
- Modelación matemática de los procesos de coagulación convencional y electroquímica de aguas residuales contaminadas con caolinita, NET, y con emulsiones O/W.
- Comparación preliminar de los costes operativos de dosificación de coagulante mediante las tecnologías convencional y electroquímica.

Para lograr los objetivos fijados se han realizado cinco tipos de estudios experimentales:

- Estudios de disolución química de planchas de aluminio, que permiten conocer la influencia del pH y del medio soporte en la velocidad de disolución química (corrosión) de planchas de aluminio, cuando éstas se encuentran sumergidas en disoluciones en medio cloruro o sulfato a diferentes pHs.
- Estudios de disolución electroquímica de planchas de aluminio, que permiten determinar la influencia que presentan las características del agua residual y las condiciones de operación sobre la concentración de aluminio electrogenerada en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente.
- Estudios de caracterización de las especies de aluminio, que permiten determinar las diferencias que existen entre las especies de hidrólisis de aluminio formadas en disolución acuosa, cuando se añade aluminio mediante la dosificación de una disolución de una sal de aluminio, y cuando se añade mediante electrodisolución de un ánodo de aluminio, así como conocer la influencia que presentan las características del agua residual, y la cantidad de aluminio generada sobre el tipo de especies de aluminio generadas.
- Estudios de electrocoagulación de aguas residuales en planta escala bancada, que permiten conocer la influencia que sobre ellos presentan las características del agua residual y las condiciones de operación, así como el modo de operación empleado (continuo o discontinuo).
- Estudios de coagulación convencional de aguas residuales en planta escala bancada, que permiten determinar la influencia que sobre ellos presentan las características del agua residual, las condiciones de operación, el modo de operación y el modo de adición de aluminio (instantáneo o progresivo).

En los estudios de los procesos de disolución de planchas de aluminio, cuando éstas son empleadas como electrodos en el proceso de electrocoagulación, se ha observado que en la celda electroquímica, el aluminio aportado al electrolito proviene de los procesos de disolución química y electroquímica. El proceso de disolución electroquímica depende, fundamentalmente, de la carga eléctrica aplicada, mientras que el proceso de disolución química (corrosión) está influenciado de manera importante por el pH, de modo que valores de pH alcalinos incrementan la velocidad de disolución en varios órdenes de magnitud.

El estudio de caracterización de las especies de aluminio ha revelado que en un medio acuoso, la especiación de aluminio no depende directamente de la tecnología de dosificación, sino de la concentración total de aluminio y del pH. Este último parámetro cambia de forma significativa dependiendo de la tecnología de dosificación utilizada: el valor de pH aumenta durante la dosificación electroquímica, dado que este proceso da lugar a la formación de hidróxido de aluminio como producto neto final; por el contrario, el pH decrece durante la dosificación de una disolución de aluminio, como consecuencia de las propiedades ácidas de las disoluciones de aluminio adicionadas. En procesos de operación en continuo, y alimentando los procesos de dosificación química y electroquímica con aguas residuales modelo de distintos pHs (con el objetivo de alcanzar el mismo pH de estado estacionario), los resultados en la especiación de aluminio que se obtienen son prácticamente los mismos. En el intervalo de pHs ácidos, las especies que predominan son los cationes monoméricos de hidroxialuminio. Un aumento en el pH da lugar a la coexistencia de estas especies monoméricas con cantidades crecientes de cationes poliméricos y precipitados. A pHs cercanos a la neutralidad predominan los precipitados de hidróxido de aluminio, la formación de éstos está favorecida en disoluciones que contienen iones sulfato. Aumentos en el pH causan la disolución de los precipitados para formar aniones monoméricos de hidroxialuminio, que son la especie predominante a pHs alcalinos.

En los estudios de electrocoagulación de los tres tipos de aguas residuales con electrodos de aluminio, se ha comprobado que este proceso se puede emplear con éxito en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con caolinita, NET y emulsiones O/W. Las variables más importantes en el proceso son la concentración de aluminio suministrada y el pH del medio. Así, en el tratamiento de aguas contaminadas con caolinita y NET se han obtenido porcentajes de eliminación elevados para pequeños valores de carga eléctrica (0,003 y 0,008 A h dm⁻³, respectivamente, proporcionales a las concentraciones de aluminio electrodisueltas), por el contrario, para la ruptura electroquímica de las emulsiones de aceite en agua se requieren valores elevados de carga eléctrica (0,100 A h dm⁻³). Asimismo, estos estudios han revelado que en el tratamiento de aguas contaminadas con caolinita y NET

sólo se alcanzan elevadas eficacias de eliminación de contaminante en el intervalo de pHs ácidos, mientras que la ruptura de la emulsión sólo tiene lugar a valores de pH comprendidos entre 5 y 9.

La comparación de los resultados obtenidos en estos estudios de electrocoagulación, con los obtenidos en los estudios de coagulación convencional, conjuntamente con resultados de los estudios de caracterización de las especies de aluminio generadas, han permitido proponer los principales mecanismos de coagulación y desestabilización para la eliminación de los contaminantes en cada tipo de agua residual estudiada, que se resumen a continuación:

- En el tratamiento de aguas contaminadas con caolinita, los mecanismos que pueden explicar las observaciones experimentales son: a pHs ácidos, la neutralización de la carga superficial de las arcillas por adsorción de cationes de hidroxialuminio, a pHs neutros, la inmersión de las partículas de caolinita en un flóculo de barrido para altas concentraciones de aluminio, o la neutralización mediante la precipitación de hidróxido de aluminio en su superficie para bajas concentraciones de aluminio.
- En el caso del tratamiento de aguas contaminadas con NET, los mecanismos que explican las observaciones experimentales son: en el intervalo de pHs fuertemente ácidos, el enlace de cationes de hidroxialuminio a los grupos ionizados de las moléculas de NET (dando lugar a la formación de compuestos de solubilidad reducida), y en el intervalo de pHs ligeramente ácidos y cercanos a la neutralidad, la adsorción de moléculas de NET sobre la superficie de precipitados de hidróxido de aluminio positivamente cargados. Ambos mecanismos tienen lugar simultáneamente, aunque el mecanismo predominante dependerá de las condiciones de operación.
- En el caso de la ruptura de emulsiones O/W mediante dosificación de sales de aluminio (por vías convencional o electroquímica), la unión de más de una microgota de aceite a un agente coagulante (que permite que las microgotas se sitúen lo suficientemente cerca como para conseguir coalescencia de la fase aceitosa) es un mecanismo de desestabilización dominante que puede explicar las observaciones experimentales obtenidas. Este mecanismo está asociado a cationes poliméricos y, especialmente, a precipitados de hidróxido de aluminio cargados superficialmente.

Asimismo, en lo que se refiere a los estudios de comparación de los procesos de coagulación electroquímica y convencional para los tres tipos de aguas residuales estudiadas, se ha observado que no existe una diferencia significativa entre ambas tecnologías de tratamiento cuando se alcanzan los mismos valores de pH y de concentración de aluminio en el medio de reacción (independientemente de los valores de

densidad de corriente y carga eléctrica aplicada empleados en los procesos electroquímicos, o del pH inicial del agua a tratar). Sin embargo, sí existe una diferencia importante en el cambio de pH que genera cada sistema de dosificación: los procesos asistidos electroquímicamente tienden a alcalinizar el medio, en tanto que los convencionales a acidificarlo. Por tanto, para un caso dado de tratamiento de un agua residual (con un contaminante a eliminar determinado), se puede afirmar que el uso de uno u otro proceso será más adecuado en función del pH inicial del agua residual, de las características del contaminante, y de los requerimientos de pH del agua a la salida del tratamiento. Así, en los casos en los que sea conveniente un ligero aumento en el pH del agua residual (al tiempo que se elimina el contaminante), estará más indicado el uso de un proceso de electrocoagulación. Por el contrario, si el pH a la salida del tratamiento del agua residual precisa un descenso respecto al valor inicial, estará recomendado el uso de un proceso de coagulación química convencional. En todo caso, una experimentación a nivel de planta bancada ayudará a clarificar cual de las dos tecnologías puede, para cada caso concreto, conseguir una mayor eficiencia en el tratamiento, dado que la coexistencia de varios mecanismos de coagulación muy diferenciados hace prácticamente imposible de predecir de forma teórica cual va a ser el resultado final de este tratamiento. Un último aspecto muy significativo de la experimentación desarrollada es que las condiciones fluidodinámicas son muy importantes en este tipo de tratamiento. Por este motivo, los ampliamente utilizados ensayos de jarra (jar test) pueden no ser una metodología óptima para la determinación de las mejores condiciones de coagulación.

Dado que las diferencias en cuanto a resultados operativos de ambas técnicas resultaron prácticamente inexistentes, se realizó una comparación preliminar de los costes de tratamiento, si bien, es importante matizar que la realización de esta evaluación económica no ha sido un objetivo prioritario de esta tesis, ya que el presente trabajo es una primera etapa en un proyecto de mayor envergadura que en la actualidad se está acometiendo en el grupo sobre los procesos de electrocoagulación. De la comparación económica se ha obtenido que los costes del tratamiento convencional están muy influenciados por el tipo de agente coagulante empleado (se estudiaron policloruro y sulfato de aluminio). Así se obtuvieron los mayores costes de operación en el proceso de coagulación química convencional con sulfato de aluminio. Respecto al uso de electrocoagulación o coagulación con policloruro de aluminio, para dosis de aluminio pequeñas y moderadas, los costes operativos del proceso de electrocoagulación son inferiores a los del proceso de coagulación química, situación que se invierte cuando se requieren elevadas dosis de aluminio, si bien en este caso es previsible que el incremento de turbulencia generado por las microburbujas de oxígeno e hidrógeno mejore el

rendimiento de procesos que no se han estudiado en este trabajo (floculación y flotación), y que esto conduzca a una reducción de costes en el proceso global de tratamiento.

Para finalizar este resumen, es importante comentar que los resultados obtenidos en los estudios experimentales se han abstraído mediante el desarrollo de dos modelos matemáticos. Un primer modelo, simula los resultados obtenidos en las condiciones operativas en las que tiene lugar la electrodisolución de electrodos de aluminio, y considera, para justificar adecuadamente los procesos de corrosión de los electrodos, un patrón de flujo altamente segregado para la descripción fluidodinámica de la celda, y que el pH en la superficie de los electrodos difiere de forma significativa del pH medido en la celda. El segundo modelo, simula los resultados obtenidos en los procesos de coagulación convencional y electroquímica de los tres tipos de aguas residuales estudiadas en la tesis, modelados por medio de aproximaciones de pseudoequilibrio. Para ello, considera una descripción fluidodinámica macroscópica de la celda, las especies de aluminio generadas, y los mecanismos de coagulación predominantes en cada sistema. Ambos modelos han sido validados con los resultados obtenidos en los estudios anteriormente citados, confirmándose la validez de las suposiciones utilizadas por los elevados coeficientes de correlación obtenidos.

ABSTRACT

There are several types of waters and wastewaters (such as natural waters, industrial effluents consisting of colloidal suspensions, wastewaters polluted with dissolved organic molecules, or oil in water emulsions), that can be treated by coagulation, a process whose objective is the destabilization of the pollutants by their interaction with a reagent (generally Fe(III) and Al(III) salts). This process can be used as a complement for liquid-solid separation processes (flotation, settling...). In this context, an innovative alternative to the conventional reagent-solution dosing is the in situ electrogeneration of the reagents in an electrochemical cell by the electrodisolution of an appropriate anode material (aluminium or iron). This process is known as electrocoagulation, and recently, some works focussed on the study of this technology have reported a better control in the dosing of reagents, and lower operating costs.

On the basis of these good perspectives, this research was postulated in order to increase the knowledge on the electrochemical assisted coagulation of industrial wastewaters using aluminium anodes. Hence, the aim of this work has been the study of the electrocoagulation process to treat aqueous synthetic effluents polluted with colloidal particles, organic matter, or O/W emulsions, using aluminium electrodes. This general aim has been divided in several partial objectives:

- Characterization of the chemical and electrochemical dissolution of aluminium sheets, when they are used as electrodes in the electrocoagulation process.
- Characterization of the hydrolyzed aluminium species generated in the conventional coagulation and electrocoagulation processes.
- Mathematical modelling of the electrodisolution of aluminium sheets when they are used as electrodes, under the operation conditions used in the electrocoagulation processes.
- Study of the influence of the wastewater characteristics and of the operation conditions on the electrocoagulation of wastewaters polluted with kaolin (as model of colloidal suspension), Eriochrome Black T (as model of wastewater polluted with dissolved organic matter), and with O/W emulsions.
- Comparison of the conventional and electrochemical coagulation processes in the treatment of wastewaters polluted with kaolin, EBT and O/W emulsions.
- Preliminary comparison of the operating costs, for the dosing of coagulant by the conventional and the electrochemical technologies.
- Mathematical modelling of the conventional and electrochemical coagulation of wastewaters polluted with kaolin, EBT and O/W emulsions.

In order to achieve these objectives, five types of experimental studies have been performed:

- Studies of the chemical dissolution of aluminium sheets. These studies have been used to determine the influence of the pH and of the supporting electrolyte on the chemical dissolution rate (corrosion) of aluminium sheets, when they are immersed inside solutions containing chloride or sulphate ions at different pHs.
- Studies of the electrochemical dissolution of aluminium sheets. These studies have been used to clarify the influence of the water characteristics and the operation conditions on the aluminium concentration electrogenerated in the electrocoagulation process.
- Studies of the characterization of the aluminium species. These studies have been performed to determine the differences between the aluminium species formed in the aqueous solution, when the aluminium reagent is added by dosing an aluminium salt solution, and when it is added by electrodisolution of an aluminium anode.
- Studies of the electrocoagulation of wastewaters in bench-scale plant. These studies have been used to make clear the influence of the wastewater characteristics and the operation conditions, as well as the operation mode (continuous or discontinuous) on the process efficiencies.
- Studies of the conventional coagulation of wastewaters in bench-scale plant. These studies have been used to determine the influence of the wastewater characteristics, the operation conditions and the operation mode, as well as the mode of addition of aluminium (instantaneous or progressive) on the process.

The studies of dissolution of aluminium sheets have shown that, in the electrochemical cell, the aluminium added to the electrolyte comes from both chemical and electrochemical dissolution processes. Thus, the chemical dissolution (corrosion) of aluminium is strongly influenced by the pH. Alkaline pHs increase the dissolution rate several folds. On the other hand, the electrochemical dissolution process depends mainly on the specific electrical charge passed.

The studies of characterization of the aluminium species have revealed that the speciation of aluminium in an aqueous solution does not depend directly on the dosing technology, but on the total concentration of aluminium and pH. This latter parameter changes in different ways for the reagent-solution dosing and the electrochemical dosing technologies: the pH increases during the electrochemical process (since this process leads to the formation of aluminium hydroxide as a net final product) and it decreases during the

solution dosing process (as a consequence of the acid properties of the added aluminium solutions). In continuously operated processes, and feeding the solution dosing and the electrochemical dosing processes with model wastewaters of different pHs (with the aim to obtain the same pH at the steady state), the results obtained in the speciation were nearly the same. In the acidic range of pHs, the primary species are the monomeric cationic hydroxoaluminium species. Increases in the pH lead to the coexistence of these monomeric species with increasing amounts of polymeric cations and precipitates. Under pHs close to neutrality the predominant species are the aluminium hydroxide precipitates. The formation of these precipitates is promoted in solutions containing sulphates. Further increases in the pH lead to the dissolution of the precipitates to form monomeric anionic hydroxoaluminium, which is the primary species at alkaline pHs.

The studies of electrocoagulation of wastewaters with aluminium electrodes have shown that this process can be successfully applied in the treatment of wastes polluted with kaolin, EBT and O/W emulsions. The most important variables in the process are the aluminium supplied and the bulk pH. Thus, it has been observed that in the treatment of wastewaters polluted with kaolin and EBT, small electrical charges are required (around $0.003 \text{ A h dm}^{-3}$ and $0.008 \text{ A h dm}^{-3}$, respectively, proportional to the amount of aluminium electrodisolved), and high removal percentages are only obtained in the range of pHs from acidic to neutral. In case of the treatment of O/W emulsions, higher values of electrical charge are needed (around $0.100 \text{ A h dm}^{-3}$) in order to attain the break-up of the emulsion. In addition, it only takes place inside the range of pHs between 5 and 9.

The comparison of the results obtained in the electrocoagulation processes with those obtained in the studies of the conventional coagulation process, and the results obtained in the characterization of the aluminium species, have been used to propose the main coagulation mechanisms that occurs during the treatment of the three model of wastewaters studied. These mechanisms are:

- In the treatment of wastewaters polluted with kaolin: at acidic pHs the neutralization of the superficial charge of the clays by adsorption of hydroxoaluminium cations, and at neutral pHs, the enmeshment of the kaolin particles into a sweep floc for high aluminium concentrations, or the neutralization charge precipitation (formation of a charged precipitate onto the surface of the kaolin particles) for low aluminium concentrations.
- In case of the treatment of wastewaters polluted with EBT: in the range of strongly acidic pHs, the binding of aluminium monomeric hydroxocations to the negative groups of EBT molecules (and the subsequent formation of reduced solubility

compounds), and for slightly acid pHs, the binding of EBT anionic groups to the positively charged sites (chemisorption) of the aluminium hydroxide precipitates, and also the binding of these groups to polymeric hydroxoaluminium cations. In addition, EBT molecules can be enmeshed into growing particles of aluminium hydroxide precipitate.

- In case of the break-up of O/W emulsions: the attachment of more than one micro-droplet at a time to a charged destabilization-reagent and the subsequent coalescence. This mechanism is promoted by polymeric hydroxoaluminium cations and by charged aluminium hydroxide precipitates.

Likewise, with regard to the studies of comparison of the conventional and electrochemical coagulation of the three types of wastewaters studied, it has been observed that there are not significant differences between both treatment technologies, when the same values of pH and aluminium concentration are attained in the reaction system. However, there is an important difference between the changes of pH obtained in both dosing processes: the electrochemical process tends to increase the pH, whereas the conventional one leads to the acidification of the solution. Thus, for the treatment of a given wastewater, it can be affirmed that the use of one of the processes (electrochemical or conventional) would be more appropriate depending on the initial pH of the wastewater, the characteristics of the pollutant, and the requested final pH of the effluent (after the treatment). Thus, in the cases of wastewater treatment in which it is advisable a slight increase of the pH, it will be suitable the use of an electrocoagulation process to remove the pollutants. Otherwise, in the cases of the treatment of wastewaters that require an acidification (as well as the pollutant removal), it will be advisable the use of a conventional dosing process. In any case, it would be helpful an experimental bench-scale study in order to clarify which technology can achieve better removal efficiency in this given case. The coexistence of several coagulation mechanisms makes almost impossible the theoretical foresight of the final result of the treatments. In addition, one important concern related to the experimental work described, is the fluid dynamic aspect in the system. It has been observed that the fluid dynamic conditions influence importantly on the results obtained. In this point it is important to consider that the frequently used jar-test procedure, may not be a good methodology for the study of the most favourable conditions for coagulation.

As no significant differences were observed in the operating results obtained by both techniques, an economic comparison (of the operating costs) was carried out. However, this economic evaluation was not one of the main objectives of this work, since the present work is just the first step in a more complex research project. From the economic comparison, it

has been obtained that the operating costs for the wastewater treatment by electrochemical and chemical (with aluminium sulphate and aluminium polychloride as coagulants) techniques, are of the same order of magnitude. For low and medium aluminium dosages the electrocoagulation shows lower operating costs, and this situation changes when higher aluminium dosages are required. Nevertheless, in this later case it is also important to consider the effect of the microbubbles (formed on the electrodic surfaces) on the efficiency of the flocculation and flotation processes. This effect can lead to an important decrease in the overall treatment costs.

Finally, to conclude this abstract, it is important to mention that two mathematical models have been developed to predict the experimental results obtained. The first model reproduces the electrodisolution of aluminium electrodes in the electrocoagulation process. It considers a highly segregated flow pattern for the fluid dynamic description of the cell, and that the pH on the electrode surfaces differs significantly from that of the bulk solution. The second model reproduces the experimental results obtained in the conventional and electrochemical coagulation of the three types of wastewater studied. It considers a macroscopic approach for the fluid dynamic description of the cell, the aluminium species formed, and the main coagulation mechanisms in each system, modelled by pseudoequilibrium approaches. Both models have been validated with the experimental results. The good regression coefficients obtained support the validity of the assumptions made.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. ANTECEDENTES

El desarrollo de nuestra sociedad lleva implícito un elevado coste medioambiental, de cuya magnitud el ser humano sólo ha empezado a ser consciente en la última década. El conocimiento, cada vez más profundo, de los complejos mecanismos que rigen la interacción actividad humana – medio ambiente y de las tendencias de cambio que sigue nuestro planeta, ha provocado la sensibilización social y ha convertido en la actualidad a la Ingeniería Ambiental en un importante campo de investigación. De este modo, en los últimos años se están desarrollando y aplicando numerosas tecnologías de tratamiento que tienen por objetivo minimizar el impacto ambiental ocasionado por los vertidos (sólidos, líquidos y/o gaseosos) generados por las actividades humanas.

Entre los diversos tipos de agresiones al Medio Ambiente, probablemente una de las que más ha centrado la atención del mundo investigador en los últimos años ha sido el vertido de efluentes líquidos procedentes de actividades urbanas, agroganaderas e industriales a los medios acuáticos naturales. Esto ha sido así porque existe la conciencia de que el agua es un bien escaso, y el conocimiento de que de su correcta gestión depende en gran medida el funcionamiento de nuestra sociedad.

Normalmente, el tratamiento de las aguas, previo a su vertido en medios acuáticos naturales, consiste en la aplicación de una secuencia de operaciones unitarias, que tiene por objetivo eliminar los contaminantes del modo más económico posible. Esta última restricción es importante, dado que para eliminar un mismo contaminante normalmente existirá más de una operación unitaria técnicamente viable, y es el factor económico el que marcará la candidata idónea. De este modo, son comunes en el tratamiento de aguas procesos unitarios físicos, tales como la sedimentación y la filtración; químicos, como la precipitación y la oxidación; y biológicos, tales como la bio-oxidación y la fermentación anaerobia.

En los residuos líquidos, una de las principales especies contaminantes son las partículas coloidales, caracterizadas por poseer un tamaño comprendido entre los 1 y 1000 nm (Chin et al., 1998; Baalousha et al., 2006), y una composición muy variada, que puede ser tanto orgánica (alimentos, productos de degradación natural de vegetales, etc.) como inorgánica (minerales pulverulentos contenidos en las aguas, etc.). Los coloides están presentes en numerosos efluentes, tales como los procedentes de las industrias alimentarias y petroquímicas. Este tipo de contaminantes también están contenidos en las aguas residuales urbanas, y son materiales a eliminar en el tratamiento de potabilización de las aguas de abastecimiento procedentes de aguas superficiales. Dado su pequeño tamaño,

estos contaminantes no pueden ser eliminados directamente por técnicas de separación sólido-líquido (decantación, flotación), y requieren de una etapa previa en la que, mediante la adición de reactivos, se forman sólidos de mayor tamaño (proceso de coagulación-floculación).

Otros tipos de industrias (fundición y mecanizado de metales, petroquímicas, etc.) generan efluentes acuosos consistentes en emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W). La separación de las dos fases de las que consta la emulsión se realiza también mediante decantación o flotación, previa ruptura de la emulsión por adición de reactivos. En ambos casos, sales de Fe(III) y de Al(III), tales como los cloruros o los sulfatos, suelen ser los reactivos más utilizados, dada la elevada carga de estos cationes, que favorece los procesos de desestabilización coloidal y de las emulsiones, mediante la disminución de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas. Un último caso, en el que la adición de sales de hierro o aluminio puede conseguir la descontaminación de un efluente, es aquel en el que el efluente está contaminado con materia orgánica soluble susceptible de generar sólidos, bien por formación de nuevas especies de solubilidad reducida, o bien por adsorción de los propios contaminantes en los precipitados de hidróxidos metálicos que se forman en el agua en tratamiento.

Aunque los tres procesos son muy diferentes en cuanto a su fundamento, el modo de aplicación es muy similar, por cuanto consiste en la adición de sales de aluminio o de hierro en unas condiciones de mezcla adecuadas. Por este motivo, y aunque pueden ser denominados de forma diferente, genéricamente se conocen como procesos de coagulación.

Una alternativa a la adición de sales de Fe(III) y de Al(III) es la generación de estos compuestos in situ, mediante la disolución de láminas metálicas de hierro o aluminio. Para ello, se utilizan las planchas de hierro o de aluminio como ánodos de una celda electroquímica, y se controla la velocidad de aparición de estos componentes modificando la intensidad de corriente que se hace circular por la celda. Este proceso se conoce como coagulación asistida electroquímicamente o electrocoagulación y, en principio, permite un mejor control en la dosificación de reactivos y un ahorro significativo en los costes de operación. Otra ventaja adicional que presenta esta tecnología es que la generación de gases en la superficie electródica puede ser utilizada para favorecer la mezcla del sistema (electrofloculación) y la separación de los contaminantes por flotación (electroflotación).

Esta tesis tiene como uno de sus objetivos el estudio de la aplicación de procesos de electrocoagulación en el tratamiento de aguas contaminadas con materia coloidal, soluble, o con emulsiones O/W. Para describir el estado actual de conocimientos acerca de la electrocoagulación se considera necesario realizar previamente una breve descripción del proceso de coagulación química, por ser la base sobre la que se fundamenta la electrocoagulación.

2.2. LA COAGULACIÓN QUÍMICA

En una suspensión coloidal, no se puede conseguir, de forma efectiva, la separación de las partículas directamente por técnicas de separación sólido-líquido (decantación, flotación), como consecuencia del pequeño tamaño de las mismas, que se traduce en una muy pequeña velocidad de sedimentación. Tampoco se produce la agregación de las partículas, debido a la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas coloidales. Estas cargas son normalmente negativas, y están asociadas a la existencia de grupos carboxilo o hidroxilo en la superficie de las partículas orgánicas, y al intercambio de aluminio y silicio por cationes monovalentes (tales como el K^+ , el Na^+ o los H^+) en el caso de los minerales.

Esta carga superficial origina la atracción de iones de signo contrario presentes en el seno de la disolución, que se concentran alrededor de las partículas, dando lugar a la formación de una capa difusa de iones, que provoca que las fuerzas de repulsión entre las partículas predominen sobre las fuerzas de atracción másica que existen entre las mismas. Por este motivo, una suspensión coloidal es un sistema estable (Figura 2.1), es decir, sin tendencia a cambios que posibiliten la agregación de las partículas.

La coagulación puede ser definida, en principio, como la desestabilización de las partículas para conseguir que las fuerzas de atracción tipo Van der Waals que existen entre dos partículas predominen sobre las de repulsión electrostática, de manera que las partículas se unan y den lugar a la formación de sólidos de mayor tamaño. Como consecuencia del mayor tamaño, la velocidad de sedimentación de las partículas se incrementa, posibilitando el uso de la decantación como tecnología de tratamiento. La coagulación es un proceso químico complejo que implica la combinación de numerosos procesos sencillos. Comienza con la adición a una dispersión coloidal de un reactivo químico (normalmente una sal de catión polivalente) que activa simultáneamente varios mecanismos de desestabilización coloidal, siendo los más importantes (Figura 2.2) la compresión de la doble capa eléctrica (como consecuencia del aumento en la fuerza iónica

del medio que provoca este nuevo reactivo) y la neutralización de la carga superficial de las partículas coloidales (que está asociada a la adsorción de iones sobre la superficie de las partículas coloidales).

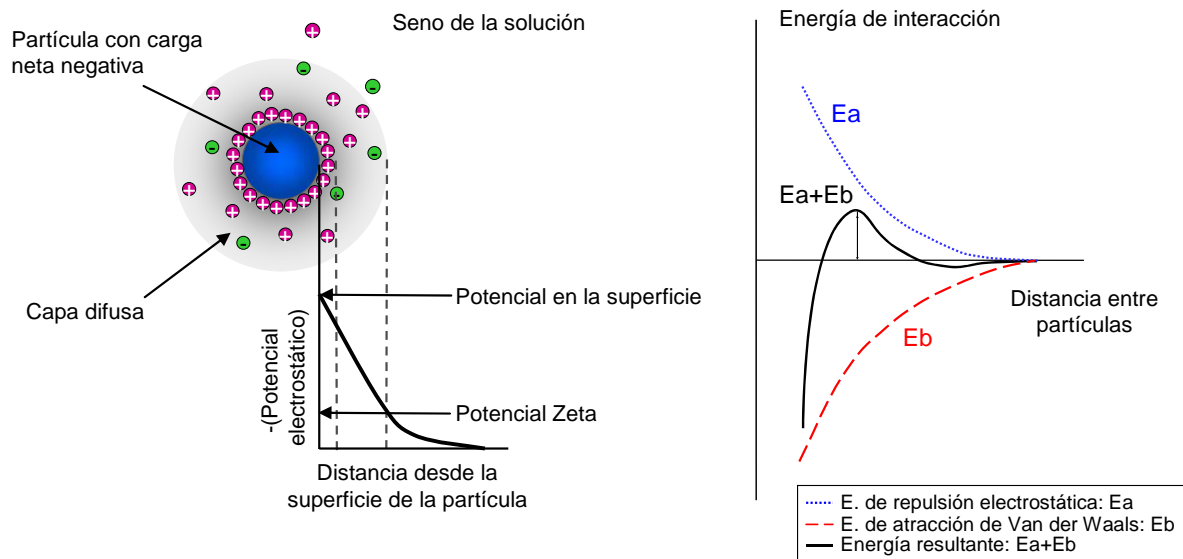


Figura 2.1. Esquema de las fuerzas de interacción que actúan sobre una partícula en suspensión.

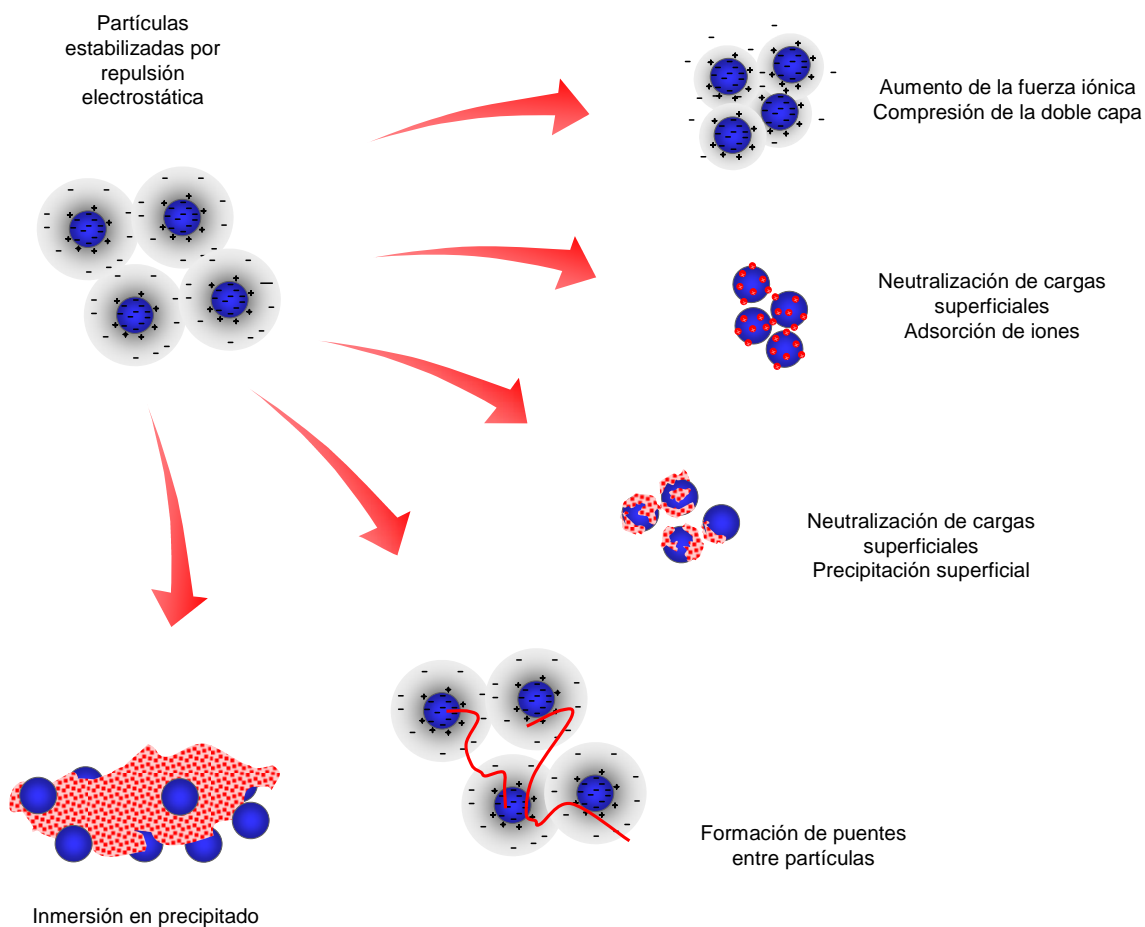


Figura 2.2. Mecanismos de coagulación de partículas coloidales.

Además de estos procesos, la adición de sales de aluminio o hierro puede dar lugar también a la formación de precipitados a partir de sus hidróxidos, que atrapan en su interior a las partículas coloidales. La inmersión de los coloides dentro de un precipitado es un mecanismo muy efectivo de eliminación de la materia coloidal conocido como coagulación o floculación de barrido.

Asimismo, la adsorción de grupos activos de un mismo agente coagulante sobre diferentes partículas coloidales permite la formación de enlaces tipo puente entre partículas. Este mecanismo puede ser conseguido por polímeros formados de forma natural tras la hidrólisis de sales de aluminio o hierro, pero su eficacia aumenta notablemente si se añaden polímeros orgánicos especiales (iónicos o no) con una cadena de gran tamaño.

Como consecuencia del proceso de coagulación por aumento de la fuerza iónica o por neutralización, las fuerzas de repulsión electrostáticas se hacen menores que las correspondientes fuerzas de atracción de Van der Waals, y cuando las partículas coloidales chocan se unen para formar partículas de mayor tamaño. Al proceso físico mediante el que se favorece que estas partículas choquen se le denomina floculación. Normalmente, en el tratamiento de un agua el proceso de floculación se consigue agitando suavemente el agua residual para favorecer el movimiento interno de las partículas coloidales. En este sentido, la coagulación o floculación de barrido, y la resultante de la formación de enlaces interpartículas, son mecanismos que no están claramente englobados en el concepto de coagulación y/o floculación, sino en ambos simultáneamente, y como tal aparecen mezclados en la bibliografía (a veces, incluso, de forma incorrecta).

El mayor tamaño de los sólidos generados tras el proceso conjunto de coagulación-floculación hace que sean susceptibles de ser separados mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido. De esta forma, el mayor peso hace que su velocidad de sedimentación sea la adecuada para ser eliminados en decantadores convencionales, y su tamaño los hace adecuados para que las microburbujas de aire generadas en un proceso de flotación por aire disuelto (FAD) se adhieran a su superficie y se posibilite su eliminación. Por tanto, los procesos de coagulación-floculación permiten tratar, combinadamente con la sedimentación o la flotación, efluentes con materia coloidal. Ejemplos de aguas residuales contaminadas con materia coloidal, y que pueden ser sometidas a este tratamiento, son las aguas residuales urbanas y los efluentes residuales procedentes de industrias del sector textil y agroalimentario (Gregor et al., 1997; Lin y Chen, 1997; Rossini et al., 1999; Chu,

2001; Gregory y Duan, 2001; Liu y Lien, 2001; Franceschi et al., 2002; Ozbelge et al., 2002; Duan y Gregory, 2003).

El proceso de coagulación es muy similar al de ruptura de emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W). Una emulsión O/W es un sistema líquido disperso conformado a nivel microscópico por dos fases inmiscibles, por lo que la apariencia macroscópica (a simple vista) es la de un líquido homogéneo. El líquido que se presenta en mayor proporción dentro de este sistema se denomina fase externa y el que se presenta en menor proporción fase interna. El sistema emulsionado es estable por la existencia de una diferencia de potencial entre las fases, dado que la superficie de las microgotas de la fase interna se carga eléctricamente. Esta carga impide, por repulsión electrostática, que las microgotas se unan.

La ruptura de la emulsión consiste en separar las dos fases de las que consta el líquido, mediante la coalescencia irreversible de las gotas. Para romper la emulsión es necesario desestabilizar las cargas de las microgotas de la fase interna, y esto se puede conseguir mediante la adición de reactivos. Posteriormente a la adición de reactivos, hay que posibilitar el reagrupamiento de las fases. Este proceso, similar a la floculación explicada en el tratamiento de efluentes coloidales, se favorece por una agitación suave que posibilite el choque entre las microgotas ya desestabilizadas. La separación de las dos fases de las que consta la emulsión se puede realizar posteriormente por decantación o flotación (Figura 2.3). Ejemplos de aguas residuales consistentes en emulsiones O/W, y que han sido tratadas con éxito mediante esta tecnología, son los efluentes de la industria de mecanizado de metales y los procedentes del lavado de cisternas utilizadas para el transporte de hidrocarburos (Ríos et al., 1998; Al-Malack et al., 1999; Pinotti y Zaritzky, 2001; Shin y Kim, 2001; Al-Shamrani et al., 2002; Sánchez-Calvo et al., 2003).

El proceso de coagulación de las partículas coloidales y el de desestabilización de emulsiones están también muy relacionados con el de eliminación de contaminantes orgánicos solubles por formación de especies de solubilidad reducida, o por inmersión de estas especies en precipitados de hidróxidos metálicos, ya que este último proceso tan sólo se diferencia en las etapas iniciales, o de formación de las partículas insolubles (Figura 2.4). Este proceso ha sido ampliamente aplicado al tratamiento de colorantes industriales, pero también existen aplicaciones a moléculas mucho más simples, tales como el fenol (Cañizares et al., 2002a; Cañizares et al., 2002b).

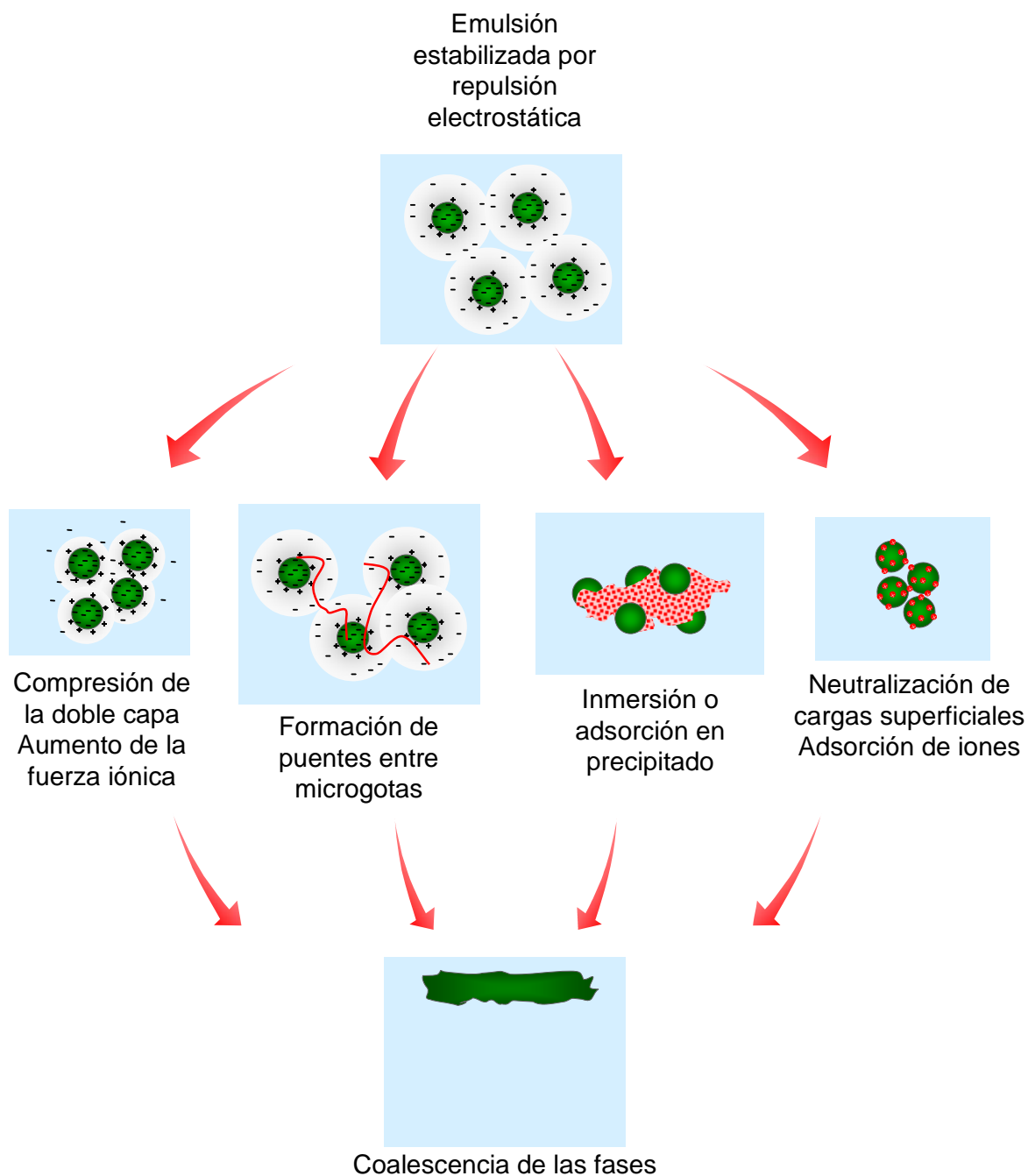


Figura 2.3. Mecanismos de desestabilización de emulsiones.

En todos los casos, sales de Fe(III) y de Al(III), tales como los cloruros o los sulfatos, suelen ser los reactivos más utilizados, dada la elevada carga de estos cationes, que favorecen los procesos de desestabilización coloidal (y de desestabilización de las microgotas de las emulsiones) mediante la disminución de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas. A nivel industrial las operaciones de coagulación-floculación se llevan a cabo en depósitos agitados en los que se adicionan reactivos mediante bombas dosificadoras (Figura 2.5).

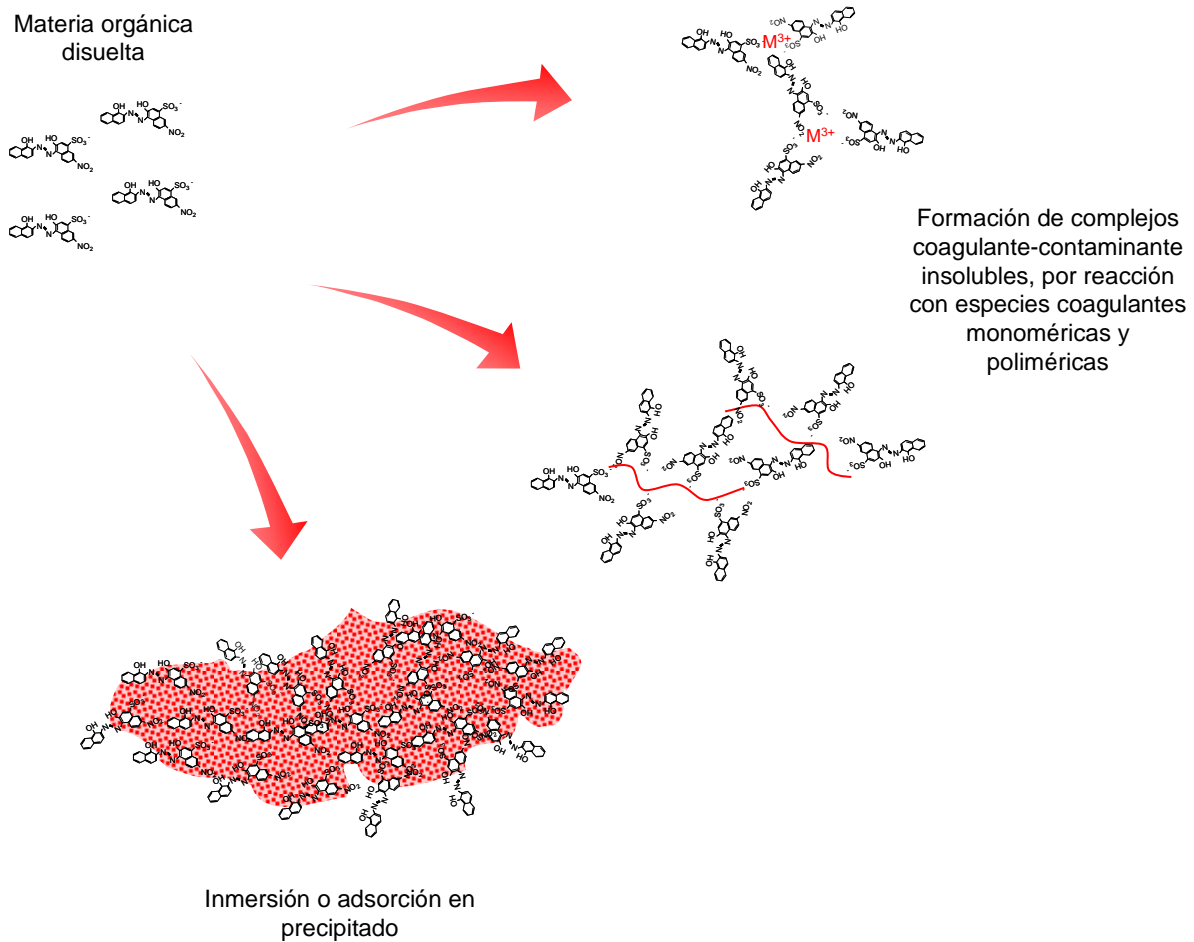


Figura 2.4. Formación de compuestos insolubles a partir de materia orgánica soluble.

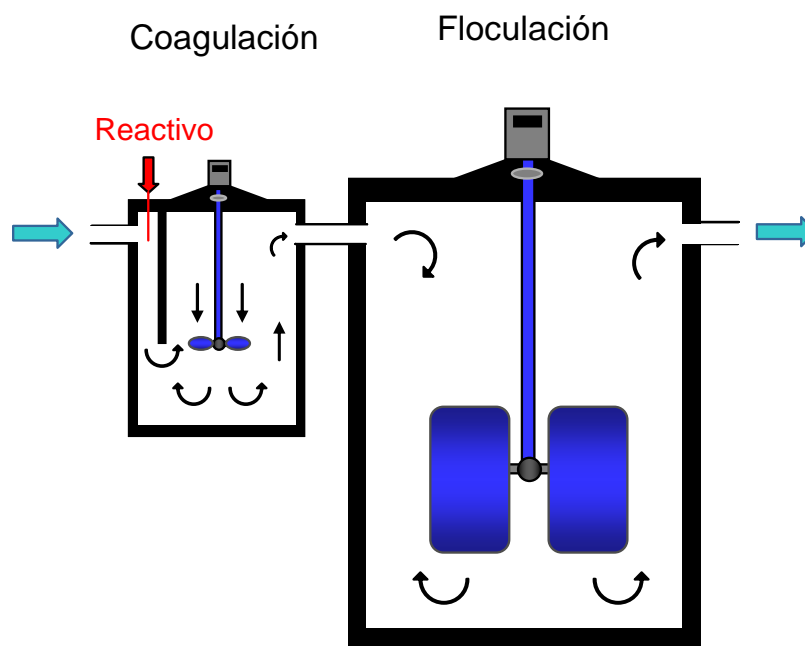


Figura 2.5. Instalación de coagulación-floculación empleada a escala industrial.

2.3. LA ELECTROCOAGULACIÓN COMO ALTERNATIVA AL PROCESO DE COAGULACIÓN QUÍMICA

El proceso electroquímico de desestabilización de una disolución coloidal o de una emulsión es muy similar a un tratamiento químico típico de coagulación (o de ruptura de emulsión). Ambos procesos tienen por objetivo la desestabilización de los coloides, o de las microgotas de aceite contenidas en un agua, y se diferencian en el modo de adición del reactivo: en coagulación convencional el reactivo se añade como sal y en electrocoagulación se genera a partir de un metal.

Por tanto, se puede definir a la electrocoagulación (o coagulación asistida electroquímicamente) como un proceso electroquímico en el que a partir de compuestos procedentes de la disolución de un ánodo, se agrupa la materia coloidal existente en un agua residual (o se rompe una emulsión), posibilitando su separación del agua mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido (decantación, flotación). Normalmente, el material anódico empleado consiste en planchas de aluminio o de hierro. Al aplicar una diferencia de potencial a la celda, se consigue la generación de iones en disolución. Como consecuencia, y al igual que en procesos convencionales de coagulación, se obtienen:

- hidróxidos insolubles sobre los que quedan retenidos los contaminantes y/o
- hidroxocomplejos catiónicos o aniónicos, que desestabilizan las fuerzas de repulsión electrostáticas existentes en la materia coloidal (o en las microgotas de una emulsión), bien por neutralización de cargas o bien por formación de enlaces intrapartícula.

Un reactor electroquímico para llevar a cabo un proceso de electrocoagulación, se compone básicamente de un depósito, en el que se sumergen los dos electrodos (el ánodo o electrodo de trabajo, y el cátodo o electrodo inerte), y de una fuente de alimentación a la que se conectan los electrodos. Al establecerse una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda, comienzan los procesos de reducción en el cátodo (generalmente, conversión de los protones del agua en hidrógeno), y los de oxidación en el ánodo (generándose el ión Al^{3+} si el ánodo es de aluminio, o el Fe^{3+} si el ánodo es de hierro). Estos iones de aluminio o hierro se hidratan rápidamente. A continuación, ocurren una serie de etapas interrelacionadas en las que se forman tanto hidróxidos insolubles del metal, sobre los que quedan retenidos los contaminantes, como hidroxocomplejos cargados, positiva o negativamente, que permiten la coagulación por neutralización de cargas (Figura 2.6).

Además de la generación de coagulantes, en la celda electroquímica ocurren otros procesos con una gran importancia en el proceso de coagulación. Así, en las proximidades del ánodo, la generación de oxígeno por oxidación del agua da lugar a la formación de iones H^+ , que dada su carga son atraídos hacia el cátodo. En el cátodo, la reducción del agua para formar hidrógeno da lugar a la formación de iones hidroxilo (OH^-) que, al contrario que los anteriores, son atraídos hacia el ánodo. Como consecuencia, se genera un perfil de pH entre cada ánodo y cátodo, que favorece que aparezcan diferentes especies químicas en el reactor a partir de las electrogeneradas en el ánodo, y que por tanto ocurran diferentes procesos simultáneamente en el interior de una celda electroquímica. De acuerdo con la bibliografía (Rajeshwar e Ibáñez, 1997; Mollah et al., 2001), este perfil de pH es responsable de las menores cantidades de Al (o Fe) necesarias para conseguir un mismo rendimiento en el proceso, cuando se genera este componente electroquímicamente.

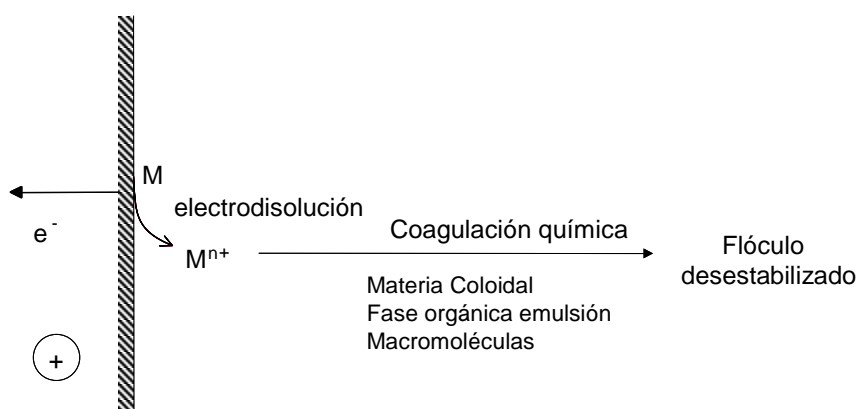


Figura 2.6. Electrodisolución de un metal en un proceso de electrocoagulación.

Asimismo, también justifica que no sea necesaria la adición de coadyuvantes de la floculación, reactivos que se emplean en los tratamientos físico-químicos convencionales para incrementar el rendimiento del proceso de floculación, y para conseguir flóculos de mayor calidad. Como consecuencia, se puede justificar que la electrocoagulación produzca menor cantidad de fangos, y que éste sea más fácil de deshidratar. Asimismo, la no adición de otros agentes químicos evita los problemas derivados de la neutralización de excesos de reactivos, y la posibilidad de contaminación secundaria causada por la adición de sustancias químicas a altas concentraciones.

En los procesos electroquímicos, la dosificación de coagulante se puede controlar fácilmente modificando la intensidad de corriente (modo galvanostático) o el potencial (modo potencioestático) que se aplica a la celda. Otra ventaja que tiene el proceso de coagulación asistida electroquímicamente frente al proceso químico de coagulación es el incremento de

pH que se genera en las cercanías del cátodo, y que puede favorecer la precipitación de iones metálicos contenidos en el agua residual, que a su vez pueden quedar adsorbidos sobre los flóculos.

Por otra parte, en el interior de una celda electroquímica la carga de los coloides facilita su movimiento por el campo eléctrico generado por los electrodos, y la evolución electródica de gases (oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo) genera una mezcla suave. Como consecuencia, se favorece el choque entre coloides y por tanto la floculación en el interior de la celda electroquímica sin necesidad de agitación mecánica. Al no haber elementos móviles se reducen notablemente los gastos de mantenimiento del proceso. A este proceso se le denomina electrofloculación, y puede conseguir realizar en un reducido espacio los mismos procesos que ocurren en volúmenes muy superiores en los procesos convencionales (Koren y Syversen, 1995; Saur et al., 1996).

Asimismo, los gases generados en los electrodos pueden adherirse a la superficie de los flóculos disminuyendo la densidad del conjunto, y posibilitando su separación por flotación. A este proceso se le conoce como electroflotación. La electroflotación, al igual que la electrofloculación, es un proceso secundario en cualquier proceso de electrocoagulación (Figura 2.7). Sin embargo, en determinadas ocasiones puede ser utilizado, independientemente de la electrocoagulación, para la separación por flotación de los sólidos contenidos en un agua. A pesar de las grandes ventajas que presenta este tratamiento, se han realizado pocos trabajos en los que se estudie en detalle la electroflotación como proceso de separación independiente de la electrocoagulación (Fukui y Yuu, 1985; Hosny, 1992; Hosny, 1996; Burns et al., 1997; Poon, 1997; Chen et al., 2002).

Si bien no existen balances económicos exhaustivos, en bibliografía se afirma que los costes operativos de los procesos de electrocoagulación son más bajos que los correspondientes a los tratamientos físico-químicos convencionales, aunque la inversión necesaria es algo superior. Asimismo, se afirma que los procesos electroquímicos son procesos adecuados para plantas de pequeño tamaño por su sencillez de operación. Algunos ejemplos de aplicación de esta tecnología a casos reales incluyen:

- Aguas de abastecimiento, bien centrados en la eliminación de materia coloidal (Vik et al., 1984; Abuzaid et al., 1998), de flúor (Maneri et al., 1998; Maneri et al., 2001; Hu et al., 2005) o bien en la de nitratos (Koparal y Ogutveren, 2002)
- Aguas residuales urbanas (Jiang et al., 2002)

- Aguas residuales procedentes de la industria textil, con un elevado contenido en tintes, colorantes y sólidos en suspensión (Gürses et al., 2002; Can et al., 2006; Zaroual et al., 2006; Bayramoglu et al., 2007)
- Aguas residuales agro-industriales (Karpuzcu et al., 2002; Inan et al., 2004; Khoufi et al., 2007)
- Emulsiones de aceite en agua procedentes de restaurantes (Chen et al., 2000a; Chen et al., 2000b), de la industria de mecanizado de metales (Bergmann et al., 2003), y procedentes del pulido en la fabricación de piezas de metales semiconductores empleados en la integración de circuitos (Belongia et al., 1999).

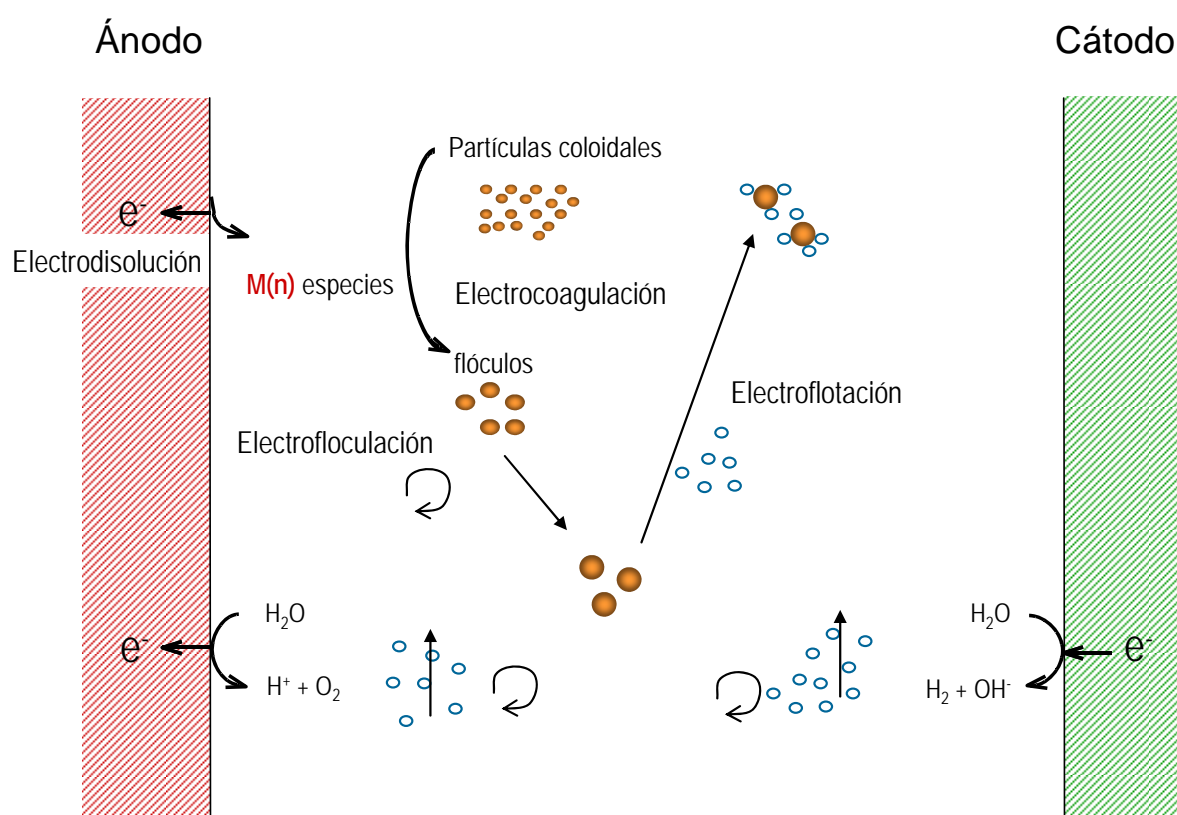


Figura 2.7. Procesos involucrados en un reactor de electrocoagulación.

2.3.1. Material electródico

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de electrocoagulación consiste en la disolución electroquímica de un ánodo de sacrificio, normalmente de aluminio o hierro. Por tanto, estos dos son los materiales que se emplean como material anódico. Además, en bibliografía se encuentra ampliamente recogida la utilización de estos materiales

indistintamente como ánodo y cátodo en la celda electroquímica, ya que esta práctica permite la alternancia periódica de polaridad entre los polos de la celda, y de esta manera se evita la formación de depósitos sobre la superficie de los electrodos. Como consecuencia de su disolución, los ánodos van desapareciendo conforme transcurre el tratamiento, llegando un momento en el que es necesaria su reposición (ánodos de sacrificio).

2.3.2. Factores que afectan al proceso de electrocoagulación

La densidad de corriente o la carga eléctrica aplicada son algunos de los parámetros a optimizar en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente, ya que determinan la cantidad de metal (M^{n+}) que se libera en el sistema: altas densidades de corriente permiten unidades de electrocoagulación más pequeñas. Sin embargo, cuando se emplean densidades de corriente demasiado elevadas, aumenta el empleo de energía eléctrica para la reacción paralela de generación de oxígeno y también la potencia disipada en forma de calor por efecto Joule. Por tanto, se recomienda el empleo de densidades de corriente inferiores a $20\text{-}25\text{ A m}^{-2}$ para el buen funcionamiento del proceso (Chen, 2004).

Cuando la conductividad del agua a tratar no es elevada, es frecuente la adición de un electrolito soporte para aumentar su valor, consiguiéndose así una disminución en el potencial de la celda y, por tanto, un ahorro energético considerable. Una de las sales más empleadas para este fin es el cloruro sódico, ya que se ha determinado que los iones cloruro pueden contrarrestar los efectos negativos de aniones como el HCO_3^- y el SO_4^{2-} . En este sentido, la existencia de iones bicarbonato y sulfato en el agua a tratar puede conducir a la precipitación de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y a la formación de una capa aislante en la superficie de los electrodos, que podría ocasionar un aumento en el potencial de la celda (Chen, 2004), y con ello en los costes de tratamiento.

El efecto de la temperatura en el proceso de electrocoagulación ha sido poco estudiado, si bien se ha encontrado un máximo en la eficacia de corriente con la temperatura a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en el proceso de disolución de aluminio (Chen, 2004). Asimismo, se ha observado un mínimo en el consumo de energía a $35\text{ }^\circ\text{C}$, en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con aceites. Sin embargo, el calentamiento del agua para alcanzar estas condiciones (excepción hecha del incremento de temperatura debido al efecto Joule, que ocurre de forma no intencionada), no tiene sentido desde el punto de vista económico.

2.3.3. Reactores para procesos de electrocoagulación

En comparación con un reactor químico convencional, el reactor electroquímico (o celda electroquímica) puede ser tremendamente interesante desde el punto de vista de su concepción, ya que en él, tanto la transferencia de carga, como los procesos químicos derivados de la misma y como, especialmente, la transferencia de materia, juegan un papel fundamental.

Así, existen muchos tipos de celdas electroquímicas empleadas en el proceso de electrocoagulación, y pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios:

- dirección del flujo de agua residual
- modo de circulación
- tipo de conexión electródica
- finalidad de la celda

De esta forma, en función de la dirección del flujo en la celda, los reactores se pueden clasificar en unidades de flujo horizontal y vertical (Figura 2.8). Esta disposición puede tener importancia cuando se pretende aprovechar el movimiento provocado por el oxígeno y el hidrógeno generados en los procesos anódicos y catódicos de oxidación y reducción del agua, respectivamente. Además, en función del modo de circulación del agua a tratar entre los electrodos, se pueden encontrar celdas de canales múltiples o bien de un sólo canal, tal y como se observa en la Figura 2.9. La ventaja de las celdas de canales múltiples se encuentra en la sencillez de su disposición. Sin embargo debido al pequeño caudal de electrolito en cada uno de los canales, esta disposición puede favorecer el fenómeno de pasivación de los electrodos.

De acuerdo con el tipo de conexión electródica, los reactores pueden ser clasificados en monopolares y bipolares (Figura 2.10). La configuración bipolar trabaja a menor intensidad y mayor voltaje que la monopolar. Las celdas bipolares tienen la ventaja de la sencillez de su disposición, ya que sólo es necesaria la conexión de dos electrodos (electrodos alimentadores), y por tanto el espacio entre los electrodos puede ser más pequeño. Sin embargo, el elevado potencial entre los electrodos alimentadores también origina que una parte de corriente fluya a través de la disolución causando un bypass de corriente a los electrodos bipolares (Jiang et al., 2002), y produciendo por tanto pérdidas de corriente, lo que debe ser tenido en cuenta a la hora de prever el efecto sobre la producción y el tiempo de vida de electrodos.

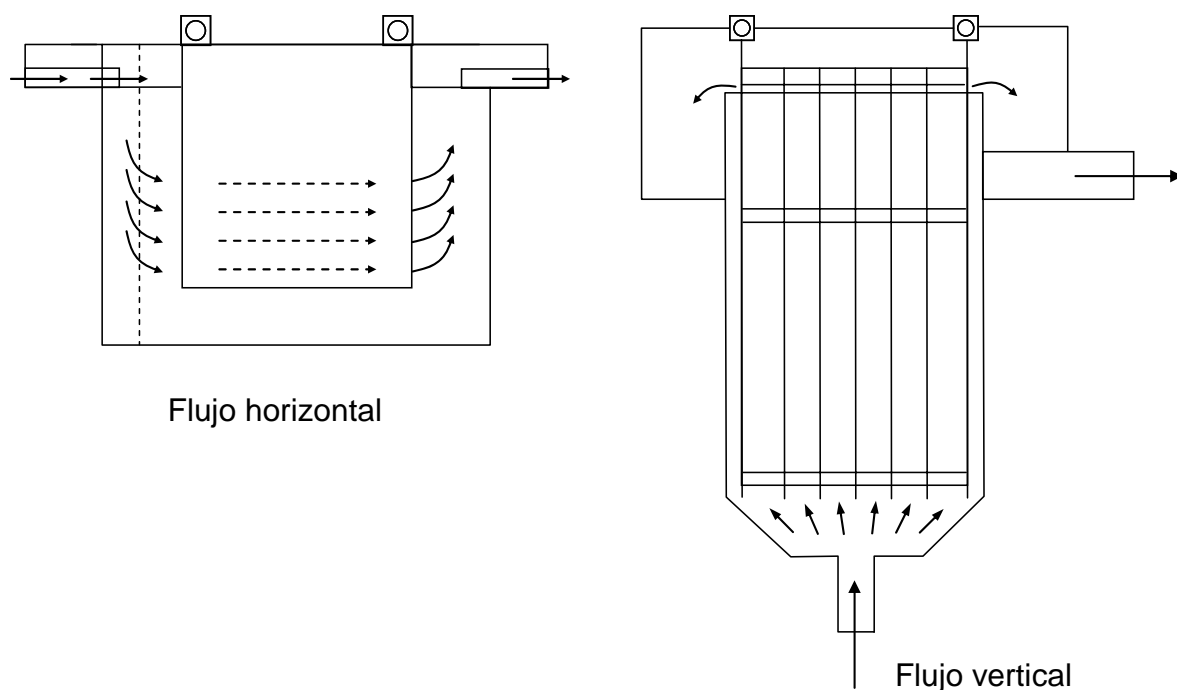


Figura 2.8. Unidades de electrocoagulación de flujos horizontal y vertical.

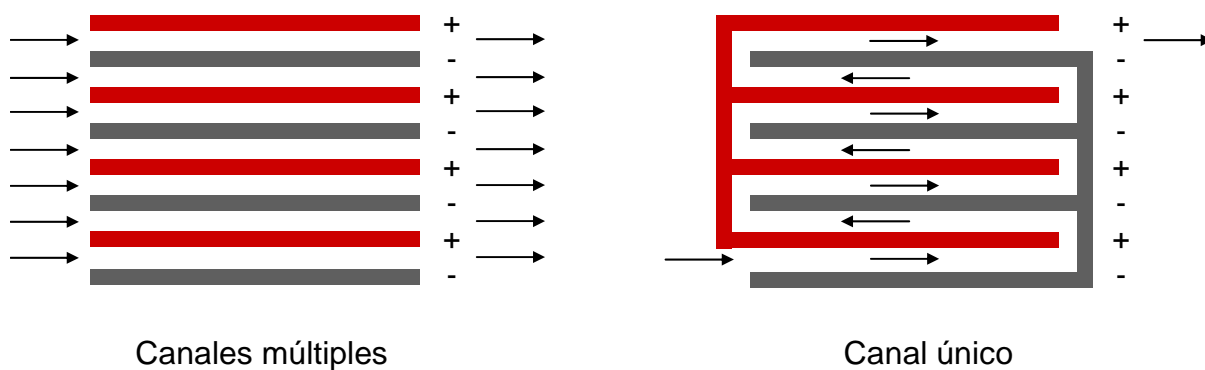
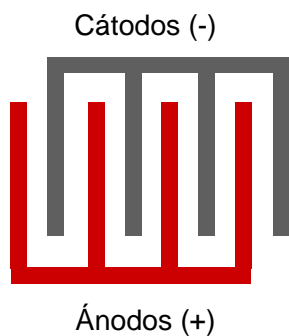


Figura 2.9. Unidades de electrocoagulación con disposición de canales múltiples y de canal único.

Un último elemento discriminatorio en el diseño de procesos de electrocoagulación (y tal vez sea el más característico dentro de esta aplicación, ya que los demás son comunes al del resto de tecnologías electroquímicas) es la finalidad del reactor. Esta puede ser simplemente la dosificación de agente coagulante, o bien puede ser más ambiciosa e incluir el movimiento de contaminantes (electrofloculación) o incluso llegar a favorecer el proceso de flotación mediante la utilización del oxígeno y el hidrógeno generados respectivamente en los ánodos y cátodos de la instalación (electroflotación).

Configuración monopolar



Configuración bipolar

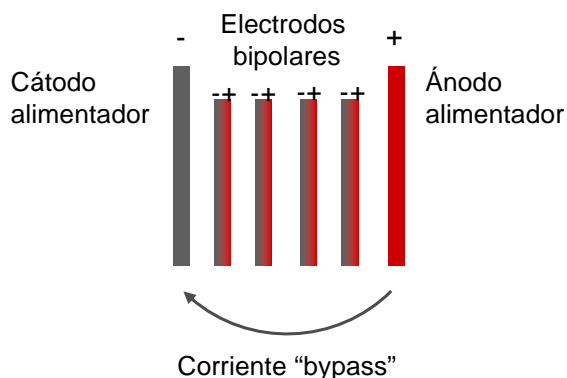


Figura 2.10. Disposición de electrodos en modos monopolar y bipolar.

Con estos requisitos, existen numerosos prototipos de reactor de electrocoagulación, tales como los mostrados en las figuras 2.11 a 2.13. La celda de la Figura 2.11 utiliza un diseño de tipo cilíndrico. Este consta de cuchillas raspadoras dentro del cilindro con objeto de evitar problemas de atascamiento, y los electrodos se sitúan en los espacios abiertos entre los dientes del peine raspador. Una alternativa al diseño cilíndrico se muestra en la Figura 2.12 donde los electrodos consisten en barras, y un venturi se sitúa en el centro del cilindro para conseguir una buena mezcla entre el agua residual y el agente coagulante generado. Por su parte, la Figura 2.13 muestra un prototipo (Chen et al., 2000a) en el que se promociona la electroflotación mediante el uso apropiado de las microburbujas generadas en los electrodos.

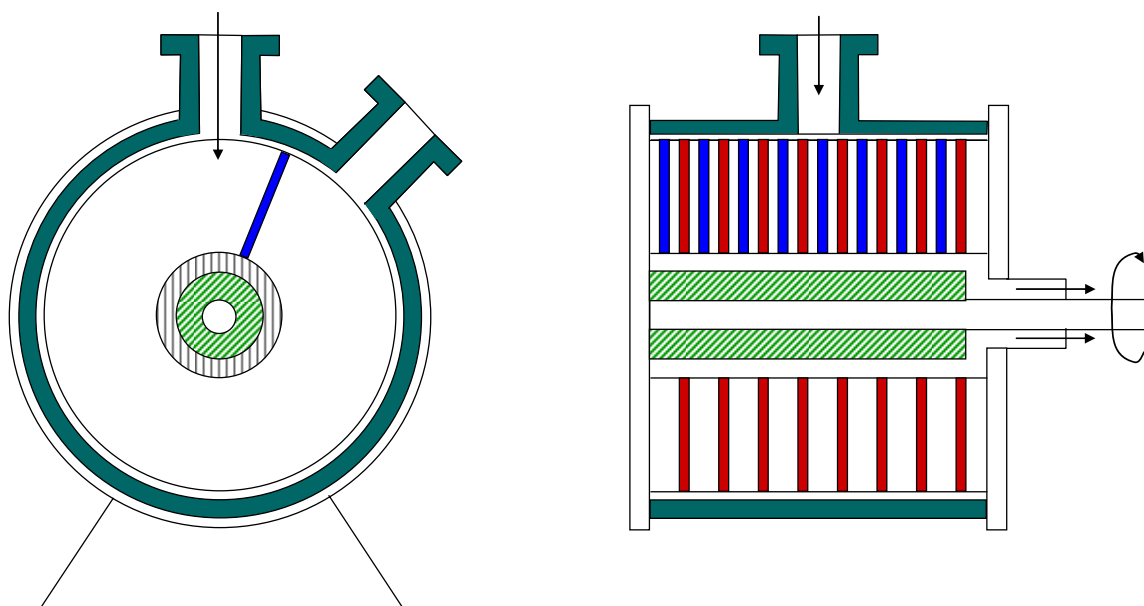


Figura 2.11. Unidad de electrocoagulación con electrodos cilíndricos.

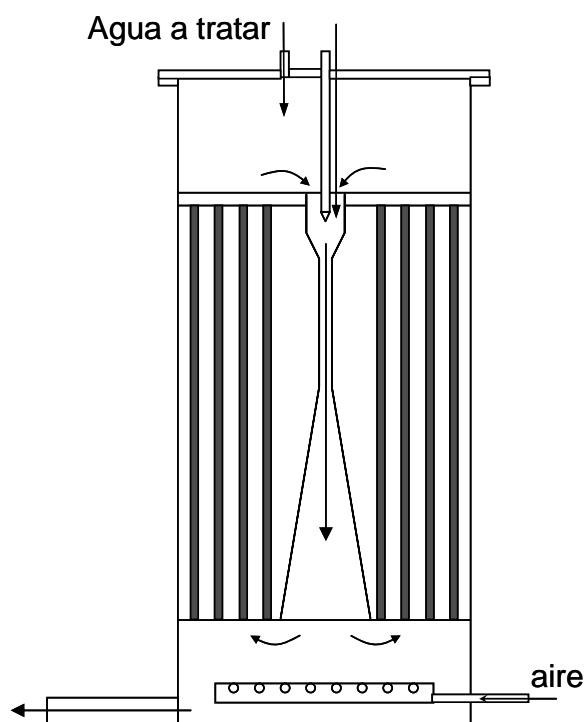


Figura 2.12. Unidad de electrocoagulación cilíndrica con electrodos en forma de varillas.

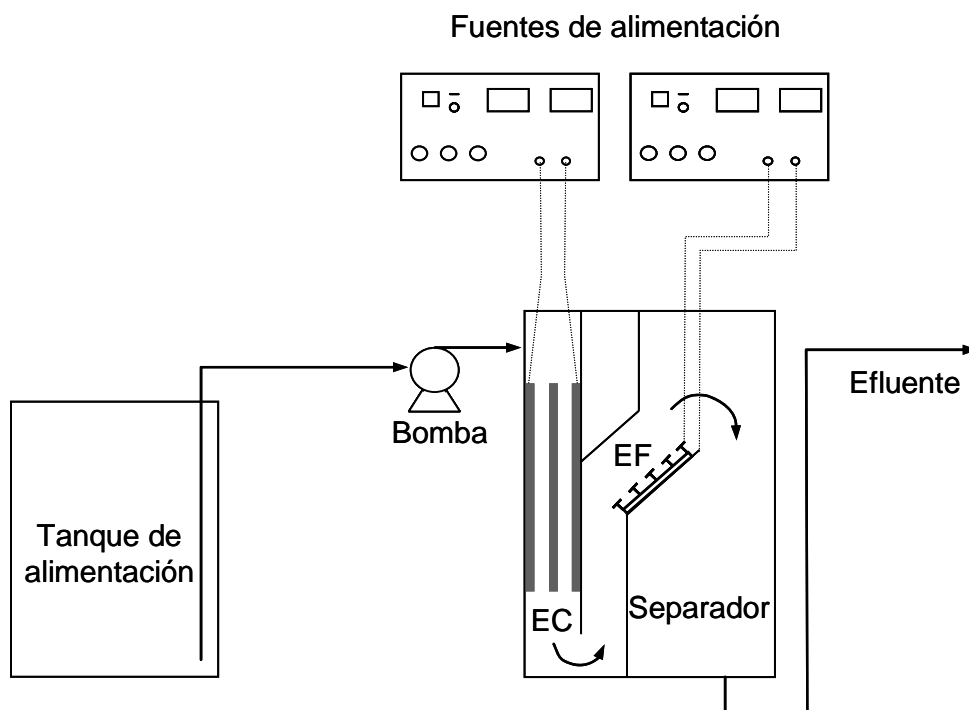
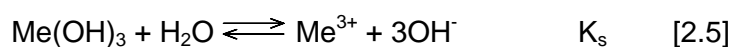
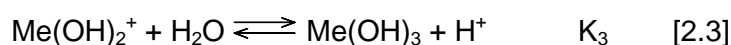
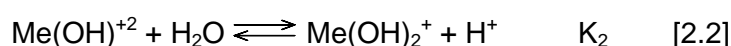
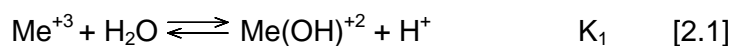


Figura 2.13. Unidad de electrocoagulación (EC) y de electroflotación (EF) de aguas residuales.

2.4. QUÍMICA DEL Al(III) EN DISOLUCIÓN ACUOSA

En esta tesis se ha estudiado la coagulación de varios tipos de efluentes mediante la adición de iones aluminio por vías química y electroquímica. Por este motivo, es importante conocer como se comporta el Al(III) en disolución acuosa, y a que especies químicas da lugar.

En disolución acuosa todos los metales se encuentran hidratados hasta cierto punto y, por tanto, es razonable pensar en la existencia de una capa de hidratación primaria alrededor del ión metálico, donde las moléculas de agua están en contacto con el ión metálico central, y una segunda capa de hidratación alrededor de la primera. Debido a la carga del ión metálico, las moléculas de agua de la primera capa de hidratación pueden estar polarizadas, y esto puede originar la pérdida de uno o más protones de algunas de las moléculas de agua presentes en la capa de hidratación primaria (en función del pH de la disolución), lo que se traduce en que las moléculas de agua en la capa de hidratación son progresivamente reemplazadas por iones hidroxilo, dando lugar a una carga positiva más baja de la especie hidratada. De forma genérica, esto se observa en la secuencia de reacciones de un ión metálico trivalente que se muestra a continuación (ecuaciones 2.1 a 2.4), en las que se han omitido, intencionadamente, las moléculas de hidratación:



En el caso del ión aluminio, es conocido que la capa de hidratación primaria consiste en seis moléculas de agua en coordinación octaédrica (Richens, 1997), y que la química acuosa del ión aluminio es muy compleja, y sobrepasa con creces el nivel de complejidad de las especies monoméricas, ya que éstas se pueden combinar para dar especies de mayor peso molecular. Así, es conocido que, como productos de la hidrólisis del aluminio(III), pueden formarse especies de peso molecular intermedio (oligómeros), tales como los dímeros y trímeros, y también especies de elevado peso molecular (polímeros) entre las que la más conocida es el tridecámero. Sin embargo, para bajas concentraciones de metal puede ignorarse la formación de estas especies, y considerar solamente la formación de

especies monoméricas. En el esquema de reacciones mostrado (ecuaciones 2.1 a 2.4) se enumeran consecutivamente las especies que se forman con el aumento del pH. En el caso del aluminio, el hidróxido que se forma tiene una solubilidad muy baja (ecuación 2.5) y, por tanto, se forma un precipitado amorfo para pHs cercanos a la neutralidad, siendo de una gran importancia en la utilización de este metal en los procesos de coagulación. Debido a la formación de hidróxidos insolubles y de especies poliméricas, la determinación de las constantes de hidrólisis es complicada, y existen diferencias importantes entre los valores publicados por distintos autores. En la Tabla 2.1 se muestran los valores de las constantes de equilibrio obtenidos por Wesolowski y Palmer en 1994.

Tabla 2.1. Constantes de hidrólisis y solubilidad del ión aluminio en solución acuosa, en condiciones de fuerza iónica cero y 25 °C.

Constante	Valor
pK_1	4,9
pK_2	5,6
pK_3	6,7
pK_4	5,6
pK_s	31,5

A partir de los valores mostrados en la Tabla se puede construir el diagrama de especies monoméricas de aluminio en función de la concentración y del pH, que se muestra en la Figura 2.14. Como se ha comentado anteriormente, este diagrama es una aproximación que considera únicamente especies monoméricas, y que puede asumirse acertado cuando se trata de sistemas diluidos, sin embargo para concentraciones de aluminio elevadas es necesario tener en cuenta la formación de diferentes especies poliméricas de aluminio.

Los productos poliméricos de hidrólisis de aluminio se forman en concentraciones significativas bajo determinadas condiciones. Numerosas técnicas han sido empleadas para demostrar la existencia de estas especies poliméricas y el compuesto más referenciado es el tridecámero ($Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ o “ Al_{13} ”), que puede ser generado fácilmente mediante neutralización controlada de disoluciones de sales de aluminio, y que ha sido caracterizado mediante métodos de rayos X (Bottero et al., 1982). La Figura 2.15 muestra una distribución típica de especies poliméricas en función del pH (Bottero et al., 1980), en la que se observa que son los dímeros y el tridecámero las especies predominantes en el intervalo de pH comprendido entre 3,5 y 4,5.

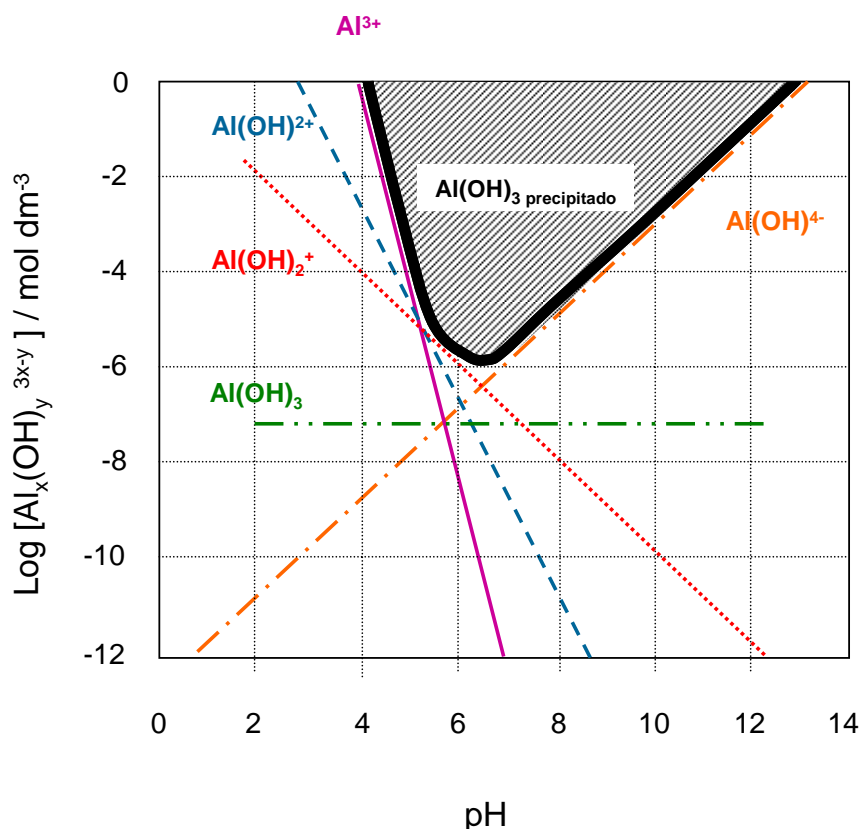


Figura 2.14. Diagrama de concentración de especies monoméricas de aluminio en equilibrio con el hidróxido amorfo, en condiciones de fuerza iónica cero y 25 °C.

Además de los dímeros y el tridecámero, se han propuesto otras especies poliméricas, como el $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ (Matijevic y Tezak, 1953; Matijevic et al., 1961). Sin embargo, no hay evidencias de que esta especie se genere de forma significativa. Trabajos posteriores han demostrado que el método de RMN ^{27}Al es sensible a las especies de hidrólisis de aluminio (Akitt et al., 1972; Exall y vanLoon, 2003). Esta técnica ha sido combinada en varios trabajos con otras como la potenciometría (Perry y Shafran, 2001), y la espectrofotometría visible (método del ferrón) (Solomentseva et al., 2004) para investigar la existencia de las distintas especies de aluminio en disolución acuosa.

La valoración potenciométrica de una disolución de una sal de aluminio con una base, normalmente genera curvas como la que se muestra en la Figura 2.16, en la que se representa la derivada primera de la variación de pH vs. h ($h = \text{OH}^-/\text{Aluminio}_{\text{total}}$). En la misma, se observa la aparición de cuatro picos: el primer pico para valores muy pequeños de h ($< 0,05$), está relacionado con la hidrólisis del ión aluminio para formar especies monoméricas, dímeros y trímeros en las primeras adiciones de base; el segundo pico aparece a valores de h cercanos a 2,5 y representa la formación de especies poliméricas de

aluminio (principalmente el Al_{13}). La aparición del tercer pico se encuentra en valores de h próximos a 3, y está relacionado con la formación de precipitado del hidróxido amorfo. El cuarto pico ($h > 3,5$) indica la disolución del precipitado en el medio alcalino (Perry y Shafran, 2001). La forma de esta curva puede verse modificada en función del tipo de iones presentes en la disolución, dado que, por ejemplo la existencia de iones sulfato favorece la formación de precipitado, respecto a otros iones como los cloruros.

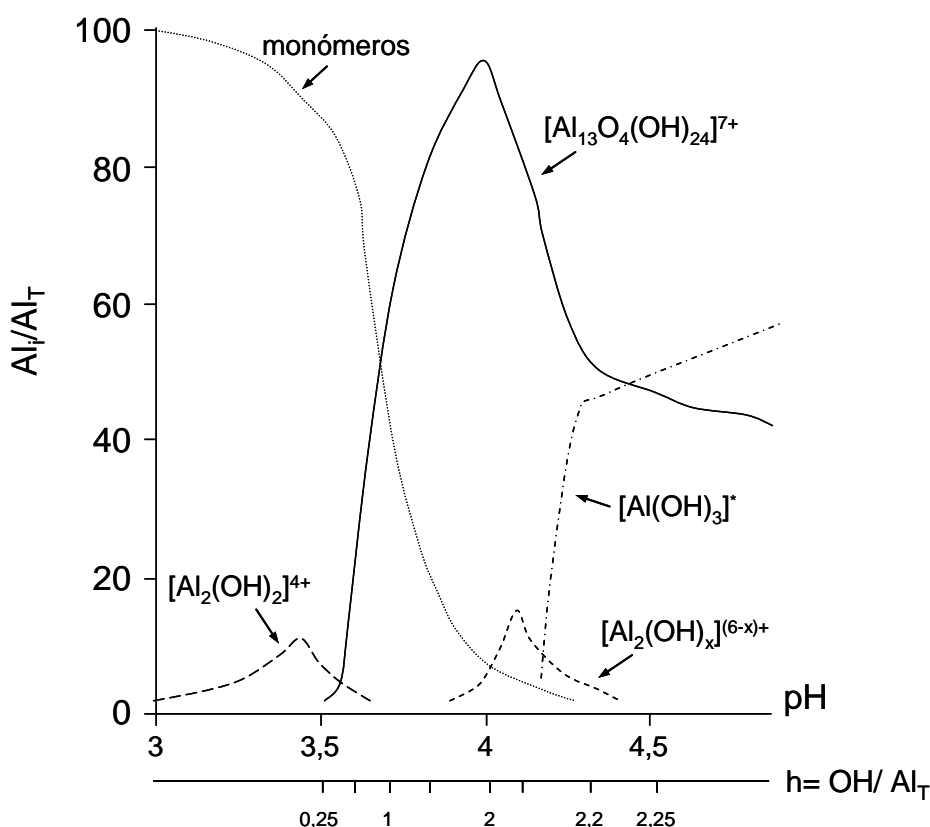


Figura 2.15. Distribución de especies de aluminio en función del pH y de la relación $\text{OH}^-/\text{Al}_{\text{T}}$ obtenida mediante rayos-X.

El método espectrofotométrico para la determinación de las especies de hidrólisis de aluminio se basa en el seguimiento con el tiempo de la reacción de estas especies con ferrón (ácido 7-yodo-8-hidroxiquinolina-5-sulfónico), ya que las diferentes especies de aluminio tienen distintas velocidades de reacción con este reactivo (Parker y Bertsch, 1992; Duffy y vanLoon, 1994). Las especies monoméricas reaccionan de forma casi instantánea, mientras que las especies poliméricas reaccionan mucho más lentamente. Las partículas de precipitado prácticamente no reaccionan con este reactivo. Por tanto, este método permite caracterizar al aluminio total presente en un agua en monomérico, polimérico y precipitado, y

su aplicación cuidadosa puede permitir dividir al aluminio polimérico en oligomérico (dímeros a tetrameros) y polimérico de elevado peso molecular.

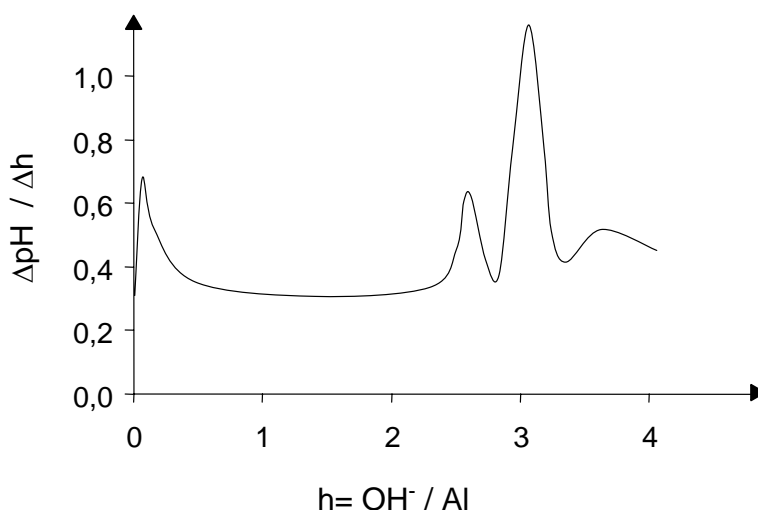


Figura 2.16. Derivada primera de pH vs. h obtenida en la valoración potenciométrica de una sal de aluminio en solución acuosa.

A partir de todo lo anterior, se puede concluir que en bibliografía se encuentra ampliamente recogida la complejidad de la química del aluminio en disolución acuosa, y los parámetros que influyen más significativamente: la concentración total de aluminio, el pH, la relación OH^-/Al y el tipo de electrolito presente en la disolución, entre otros. Asimismo, existen diferentes métodos analíticos para la determinación de las especies de hidrólisis de aluminio. Sin embargo, debido a la complejidad que esto supone, es una tarea harto difícil el conocimiento exacto de las especies presentes en el medio.

2.5. EFLUENTES ACUOSOS SUSCEPTIBLES DE SER TRATADOS POR COAGULACIÓN

Los procesos de coagulación-floculación se emplean comúnmente para la eliminación de distintos tipos de contaminantes contenidos en efluentes acuosos. Estos contaminantes comprenden partículas inorgánicas (como las arcillas), partículas orgánicas (como microorganismos patógenos) y materia orgánica disuelta. De la misma forma, las partículas generadas en el proceso tienen capacidad de adsorber otros contaminantes presentes en el agua, tales como cationes metálicos o aniones, estando referenciada la eliminación de flúor o arsénico mediante esta tecnología. Además, este tipo de tratamiento se emplea en la ruptura de emulsiones de aceite en agua, consiguiendo la coalescencia de las fases que componen la emulsión.

Por tanto, existen diferentes tipos de efluentes acuosos susceptibles de ser tratados mediante procesos de coagulación-floculación, siendo los más representativos los efluentes coloidales, los efluentes residuales procedentes de industrias textiles (contaminados con macromoléculas orgánicas en disolución), y las emulsiones de aceite en agua.

2.5.1. Efluentes coloidales

El elemento definitorio de una dispersión coloidal es el tamaño de las partículas que la componen, y que está en el intervalo comprendido entre 1 nm y 1 μ m. Los coloides son sustancias que permanecen en suspensión por largos periodos de tiempo cuando se encuentran en el seno de una disolución acuosa. Como es conocido, la velocidad de sedimentación de una partícula depende de su peso, y éste, a su vez, es función de su tamaño. La Tabla 2.2 ilustra de forma aproximada la velocidad de sedimentación de partículas en función de su tamaño. Como se puede observar, para que una partícula coloidal pudiese sedimentar se requerirían tiempos en la escala de años (y esto suponiendo condiciones ideales), siendo por tanto inviable la aplicación tecnológica de la sedimentación para la eliminación de partículas coloidales. En general, los coloides pueden considerarse hidrofílicos si se estabilizan con capas de hidratación o bien hidrofóbicos si presentan repulsión por el disolvente. Los coloides son normalmente estables en suspensión dado que, en general, predominan los factores estabilizadores sobre los desestabilizadores. Entre los factores estabilizadores se encuentran todas las fuerzas o fenómenos que generan repulsión entre ellos y por tanto, las fuerzas electrostáticas y la hidratación de las partículas. Las fuerzas de atracción, en cambio, cumplen un papel opuesto y desestabilizan la dispersión. Entre ellas están la gravedad, el movimiento Browniano y las fuerzas de Van der Waals. Obviamente, algunos fenómenos tienen un efecto despreciable, por ejemplo la influencia de la gravedad, mientras que otros pueden conseguir, bajo determinadas condiciones, que la estabilidad de la dispersión coloidal se rompa y, como consecuencia, se generen sólidos de mayor tamaño por combinación de los coloides.

La superficie específica de los coloides en general es muy alta ya que las partículas son muy pequeñas. Esto posibilita que tengan una gran capacidad de adsorción de sustancias. Con respecto a sus propiedades electrocinéticas, las partículas coloidales en el seno de una disolución acuosa tienen carga eléctrica y, por tanto, pueden verse afectadas por la presencia de un campo eléctrico.

Tabla 2.2. Velocidad de sedimentación de las partículas en función de su tamaño.

Diámetro de partícula (mm)	Tiempo necesario para sedimentar 1 m
10	1 segundo
1	10 segundos
10^{-1}	2 minutos
10^{-2}	2 horas
10^{-3}	8 días
10^{-4}	2 años

La mayoría de las arcillas se comportan como coloides hidrofóbicos cuando se encuentran en suspensión acuosa. Arcilla es un término genérico que se emplea para denominar una clase de minerales secundarios generados como resultado de la erosión de rocas de silicatos de aluminio. Los tres grupos de arcillas más importantes son la montmorillonita, la illita y la caolinita. Estas estructuras constan de láminas planas de capas alternas de óxidos de silicio y de óxidos de aluminio, unidas entre sí por fuerzas de atracción que ejercen cationes que se encuentran confinados entre las láminas.

En este trabajo se ha elegido la caolinita como modelo de partícula coloidal, ya que estos compuestos están frecuentemente presentes como contaminantes en numerosas aguas de abastecimiento. Esta arcilla presenta comportamientos tanto hidrofílico como hidrofóbico debido a las diferentes propiedades que presentan las capas que forman su plano basal (Zbik y Smart, 2002).

La caolinita es un mineral arcilloso de composición química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, y el tamaño de partícula en suspensiones coloidales suele estar comprendido entre 0,1 y 5,0 μm . Cuenta con elevados valores de superficie específica de 8 a 25 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Bickmore et al., 2002), lo que confiere a las partículas una capacidad de intercambio de cationes de 1 a 8 meq/ 100 g (Huertas et al., 1998).

En la Figura 2.17 se muestra una representación esquemática de la estructura de la caolinita. Esta estructura, está formada por láminas de esta disposición apiladas unas sobre otras. Dado que una superficie de cada capa está formada por iones hidrógeno y la otra superficie sólo por iones oxígeno, tienden a formarse puentes de hidrógeno entre capas. Si bien los puentes de hidrógeno son enlaces de muy baja energía, la energía de enlace es aditiva y la suma del gran número de puentes de hidrógeno que se forman entre las capas hace que queden fuertemente unidas entre sí.

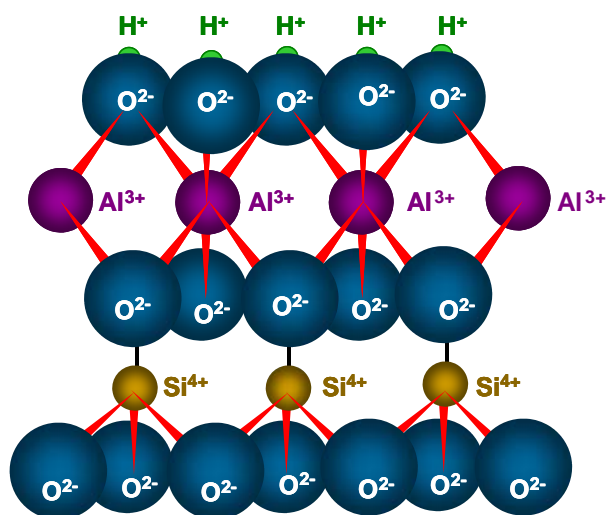


Figura 2.17. Esquema de la estructura de la caolinita.

La carga eléctrica que presentan las partículas de caolinita en suspensión acuosa puede producirse por diversos motivos (Huertas et al., 1998), entre las que se encuentra la sustitución isomórfica de cationes silicio (+4) por aluminio (+3) en las posiciones tetraédricas dando lugar a cargas negativas permanentes en la estructura. En este contexto, también, es posible la sustitución de algunos cationes de aluminio(+3) de las estructuras octaédricas por otros cationes de menor carga presentes en la disolución acuosa. Además, se generan cargas superficiales no permanentes como consecuencia de reacciones entre grupos superficiales ionizables situados en los bordes de la estructura (ya que estas estructuras no pueden extenderse de forma infinita) y los iones o ligandos presentes en la disolución acuosa. En estos casos es habitual que un protón de la disolución neutralice esta carga. Sin embargo, el que esto ocurra o no dependerá del pH de la disolución.

Según esto, debido a las cargas superficiales que presenta esta arcilla, se puede explicar el comportamiento coloidal de la caolinita en el seno de una suspensión acuosa, ya que las fuerzas de repulsión electrostáticas impiden la agregación de las partículas, y dan lugar a una dispersión coloidal estable.

2.5.2. Efluentes emulsionados

Una emulsión es un sistema líquido disperso conformado a nivel microscópico por dos fases inmiscibles, por lo que la apariencia macroscópica (a simple vista) es la de un líquido homogéneo. El líquido que se presenta en mayor proporción dentro de este sistema se denomina fase externa, y el que se presenta en menor proporción fase interna.

El sistema emulsionado es estable por la existencia de una diferencia de potencial entre las fases, dado que la superficie de las microgotas de la fase interna se carga negativamente. Esta carga impide, por repulsión electrostática que las cargas se unan y, por tanto, este fenómeno es el que confiere apariencia al líquido de homogeneidad (apariencia de líquido uniforme). La ruptura de la emulsión consiste en separar las dos fases de las que consta la emulsión, mediante la coalescencia irreversible de las gotas. Para romper la emulsión es necesario desestabilizar las cargas de las microgotas de la fase interna.

En este trabajo, se ha elegido una emulsión de aceite en agua (O/W) como modelo para el estudio de este tipo de efluentes mediante coagulación química y electroquímica. Este tipo de emulsiones son frecuentes en las industrias de mecanizado de metales, y a ellas pertenecen las conocidas como “taladrinas gastadas”. Con objeto de simular un efluente acuoso procedente de este tipo de industrias, se ha emulsionado una mezcla de aceites soluble y lubricante en agua. Por tanto, la fase externa está constituida por agua y por componentes solubles en la misma (hidrosolubles), y la fase interna por distintos compuestos liposolubles. La función del aceite mineral es la de posibilitar la formación de la emulsión, ya que contiene grupos hidrófilos y lipófilos que permiten estabilizar las microgotas de aceite en el seno del agua (Figura 2.18).

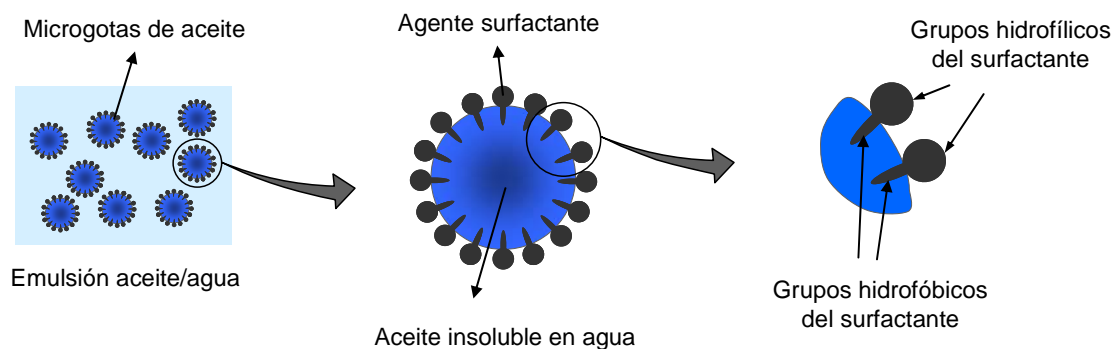


Figura 2.18. Esquema de una emulsión de aceite en agua.

2.5.3. Efluentes contaminados con materia orgánica disuelta

Existen diversos tipos de industrias como son las textiles, químicas y farmacéuticas, que generan efluentes acuosos contaminados con materia orgánica no biodegradable. Desde el punto de vista medioambiental, la gestión adecuada para el tratamiento de estos efluentes es la recuperación de los compuestos, y su reutilización en el proceso. No obstante, en numerosas ocasiones, esta recuperación no es posible técnica o económicamente, y es necesario proceder a la destrucción o eliminación de los contaminantes contenidos en las aguas.

La técnica empleada para el tratamiento de este tipo de efluentes acuosos depende fundamentalmente de las características físico-químicas y biológicas del efluente, y se selecciona en base a criterios económicos. En algunas ocasiones se puede emplear el tratamiento físico-químico (coagulación-floculación, sedimentación y/o flotación) para aguas residuales con elevado contenido en materia orgánica, si ésta es susceptible de ser coagulada por formación de compuestos de solubilidad reducida o por adsorción de los mismos en precipitados de hidróxidos metálicos. Este método está especialmente indicado en el caso de la industria textil. En esta tesis, como modelo de efluente residual procedente de la industria textil se ha utilizado un agua sintética contaminada con Negro de Eriocromo T (NET), como ejemplo de colorante azoico (que contiene el grupo azo). Actualmente los colorantes azoicos son los más empleados en la industria textil y constituyen el grupo más extenso, de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. El nombre comercial de este colorante es Mordant Black 11, y se emplea en la tinción de diferentes tipos de tejidos. El NET es un compuesto de elevado peso molecular, 461 g mol^{-1} , y consta de un enlace --N=N-- y cuatro anillos aromáticos que le confieren un color azul intenso cuando se encuentra disuelto en agua, aunque el máximo de absorción de longitud de onda varía sensiblemente en función del pH de la disolución. La Figura 2.19 muestra la estructura del NET, y la ionización que experimenta esta molécula en disolución como consecuencia de los cambios de pH.

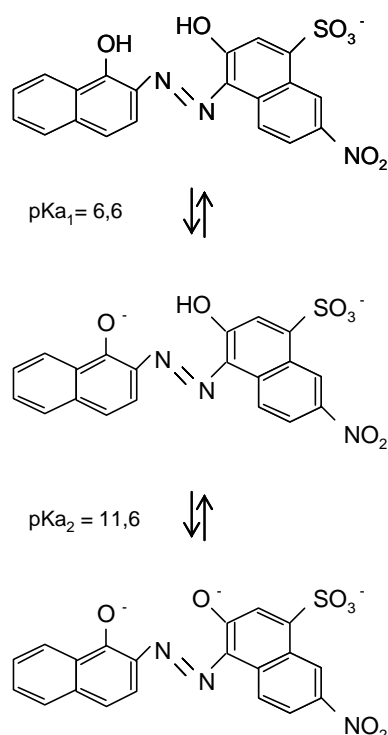


Figura 2.19. Estructura del Negro de Eriocromo T en disolución.

2.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Abuzaid, N.S.; Bukhari, A.A.; Al-Hamouz, M. *J. Environ. Sci. Health, Part A* **33** (1998) 1341.
2. Akitt, J.W.; Greenwood, N.N.; Khandelwal, B.L.; Lester, G.D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 604.
3. Al-Malack, M.H.; Abuzaid, N.S.; El-Mubarak, A.H. *Water Res.* **33** (1999) 521.
4. Al-Shamrani, A.A.; James, A.; Xiao H. *Water Res.* **36** (2002) 1503.
5. Baalousha, M.; Kammer, F.V.D.; Motelica-Heino, M.; Hilal, H.S.; Le Coustumer, P. *J. Chromatogr., A* **1104** (2006) 272.
6. Bayramoglu, M.; Eyvaz, M.; Kobya, M. *Chem. Eng. J.* **128** (2007) 155.
7. Belongia, B.M.; Haworth, P.D.; Baygents, J.C.; Raghavan, S. *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 4124.
8. Bergmann, H.; Rittel, A.; Iourtchouk, T.; Schoeps, K.; Bouzek, K. *Chem. Eng. Process.* **42** (2003) 105.
9. Bickmore, B.R.; Nagy, K.L.; Sandlin, P.E.; Crater, T.S. *Am. Mineral.* **87** (2002) 780.
10. Bottero, J.Y.; Cases, J.M.; Fiessinger, F.; Poirier, J.E. *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2933.
11. Bottero, J.Y.; Tchoubar, D.; Caw, J.M.; Fiessinger, F. *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3667.
12. Burns, S.E.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. *Sep. Purif. Technol.* **11** (1997) 221.
13. Can, O.T.; Kobya, M.; Demirbas, E.; Bayramoglu, M., *Chemosphere* **62** (2006) 181.
14. Cañizares, P.; Martínez, F.; Díaz, M.; García-Gómez, J.; Rodrigo, M.A., *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002a) D118.
15. Cañizares, P.; Martínez, F.; García-Gómez, J.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002b) 1241.
16. Chen, G. *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 11.
17. Chen, G.; Chen, X.; Yue, P.L. *J. Environ. Eng. Sept* (2000a) 858.
18. Chen, G.; Chen, X.; Yue, P.L. *Sep. Purif. Technol.* **19** (2000b) 65.
19. Chen, X.; Chen, G.; Yue, P.L. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 778
20. Chin, C.J.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. *J. Colloid Interface Sci.* **206** (1998) 532.
21. Chu, W. *Water Res.* **35** (2001) 3147.
22. Duan, J.; Gregory, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **100** (2003) 475.
23. Duffy, S.J.; vanLoon, G.W. *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 1950.
24. Exall, K.N.; vanLoon, G.W. *Water Res.* **37** (2003) 3341.
25. Franceschi, M.; Girou, A.; Carro-Díaz, A.M.; Maurette, M.T.; Puech-Costes, E. *Water Res.* **36** (2002) 3561.
26. Fukui, Y.; Yuu, S. *AIChE J.* **31** (1985) 201.

27. Gregor, J.E.; Nokes, C.J.; Fenton, E. *Water Res.* **31** (1997) 2949.
28. Gregory, J.; Duan, J. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 2017.
29. Gürses, A.; Yalçın, M.; Dogar, C. *Waste Manage.* **22** (2002) 491.
30. Hosny, A.Y. *Filtr. Sep.* **29** (1992) 419.
31. Hosny, A.Y. *Separations Technology* **6** (1996) 9.
32. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Kuan, W.H. *J. Colloid Interf. Sci.* **283** (2005) 472.
33. Huertas, F.J.; Lei C.; Wollast R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (1998) 417.
34. Inan, H.; Dimoglo, A.; Simsek, H.; Karpuzcu M. *Sep. Purif. Technol.* **36** (2004) 23.
35. Jiang, J.Q.; Graham, N.; André, C.A.; Kelsall, G.H.; Brandon, N. *Water Res.* **36** (2002) 4064.
36. Karpuzcu, M.; Dimoglo A.; Akbulut, H.Y. *Water Sci. Technol.* **45** (2002) 233.
37. Khoufi, S.; Feki, F.; Sayadi, S. *J. Hazard. Mater. B* **142** (2007) 58.
38. Koparal, A.S.; Ogutveren, U.B. *J. Hazard. Mater. B.* **89** (2002) 83.
39. Koren, J.P.K.; Syversen, U. *Filtr. Sep.* **32** (1995) 153.
40. Lin, S.H.; Chen, M.L. *Water Res.* **31** (1997) 868.
41. Liu, J.C.; Lien, C.S. *Water Sci. Technol.* **43** (2001) 131.
42. Mameri, N.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Piron, D.L.; Yahiat, Y. *Sep. Purif. Technol.* **24** (2001) 113.
43. Mameri, N.; Yeddou, A.R.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Bariou, B. *Water Res.* **32** (1998) 1604.
44. Matijevic, E.; Mathai, K.G.; Ottewill, R.H.; Kerker, M. *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 826.
45. Matijevic, E.; Tezak, B. *J. Phys. Chem.* **57** (1953) 951.
46. Mollah M.Y.A.; Schennach, R.; Parga, J.R.; Cocke, D.L. *J. Hazard. Mater. B.* **84** (2001) 29.
47. Ozbelge, T.A.; Ozbelge, O.H.; Baskaya, S.Z. *Chem. Eng. Process.* **41** (2002) 719.
48. Parker, D.R.; Bertsch P.M. *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 908.
49. Perry, C.C.; Shafran, K.L. *J. Inorg. Biochem.* **87** (2001) 115.
50. Pinotti, A.; Zaritzky, N. *Waste Manage.* **21** (2001) 535.
51. Poon, C.P.C. *J. Hazard. Mater. B* **55** (1997) 159.
52. Rajeshwar, K.; Ibañez, J. *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press. London, UK (1997).
53. Richens, D.T. *The chemistry of aqua ions*, Wiley, Chichester, UK (1997).
54. Ríos, G.; Pazos, C.; Coca, J. *Colloids Surf. A*, **138** (1998) 383.
55. Rossini, M.; Garrido, J.G.; Galluzzo, M. *Water Res.* **33** (1999) 1817.
56. Sánchez-Calvo, L.; Leclerc J.P.; Tanguy, G.; Cames, M.C.; Paternote, G.; Valentin, G.; Rostan, A.; Lapicque, F. *Environ. Prog.* **22** (2003) 57.

57. Saur, I.F.; Rubach, S.; Forde, J.S.; Kjaerheim, G.; Syversen, U. *Filtr. Sep.* **33** (1996) 295.
58. Shin, S.H.; Kim, D.S. *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 3040.
59. Solomentseva, I.M.; Barany, S.; Gregory, J. *Colloids Surf. A* **230** (2004) 117.
60. Vik, E.; Carlson, D.A.; Eikum, A.S.; Gjessing, E.T. *Water Res.* **18** (1984) 1335.
61. Wesolowski, D.J.; Palmer, D.A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (1994) 2947.
62. Zaroual, Z.; Azzi, M.; Saib, N.; Chainet, E. *J. Hazard. Mater. B* **131** (2006) 73.
63. Zbik, M.; Smart, R.St.C. *Miner. Eng.* **15** (2002) 277.

3. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

En las últimas décadas, las tecnologías electroquímicas aplicadas al tratamiento de aguas residuales han experimentado un rápido desarrollo. Una de estas tecnologías es la coagulación asistida de forma electroquímica, que puede competir con el proceso de coagulación química convencional en el tratamiento de numerosos tipos de efluentes, como son las aguas de abastecimiento, las aguas residuales coloidales, las aguas residuales contaminadas con macromoléculas orgánicas disueltas, o las emulsiones de aceite en agua.

El proceso de coagulación asistida electroquímicamente fue considerado como una tecnología prometedora a finales del siglo XIX aunque, como situación desgraciadamente muy frecuente en la historia de la ingeniería electroquímica, esta tecnología fue aplicada directamente sin realizar estudios científicos que determinasen cual era el caso idóneo de aplicación. En las siguientes décadas, algunas plantas de electrocoagulación fueron empleadas en los Estados Unidos para el tratamiento de aguas residuales urbanas. Sin embargo, estas plantas fueron abandonadas debido a los aparentes mayores costes de operación, y a las mayores inversiones si se las comparaba con los procesos de dosificación química convencional.

Recientemente, algunos trabajos enfocados en el estudio de esta tecnología han mostrado resultados prometedores, y varias empresas han empezado a comercializar plantas para el tratamiento de aguas residuales reales, especialmente para potabilización y depuración en pequeños núcleos de población, y para el tratamiento de efluentes industriales. Asimismo, el proceso de coagulación asistida de forma electroquímica ha sido empleado satisfactoriamente en el tratamiento de suspensiones coloidales, y ha sido muy ampliamente utilizado (con éxito) en la eliminación de color de aguas residuales procedentes de industrias textiles. También existen trabajos en los que esta técnica es empleada en la desestabilización de efluentes emulsionados, e incluso se han publicado otros en los que se utiliza la técnica para eliminar iones solubles, tales como los nitratos y los fluoruros.

No obstante, se puede afirmar que existen muy pocos trabajos en los que se haya comparado los procesos de coagulación por vías química y electroquímica en el tratamiento de distintos tipos de aguas residuales. Además, estos trabajos se limitan a estudiar las diferencias en cuanto a la eficacia de ambas tecnologías e intentan directamente su optimización de funcionamiento en cada caso concreto, sin profundizar en el fundamento de los procesos que tienen lugar en su interior.

Con estos antecedentes, el objetivo general de este trabajo ha sido el estudio de los procesos que ocurren en los tratamientos de coagulación química y electroquímica de tres modelos de aguas residuales (suspensiones coloidales, aguas contaminadas con materia orgánica disuelta susceptible de formar sólidos y emulsiones de aceite en agua). Para conseguir elucidar los diferentes mecanismos de coagulación que actúan y predominan en el tratamiento de cada uno de los tipos de agua residual sintética, este objetivo general se ha desglosado en una serie de objetivos parciales:

- Estudio de los procesos de disolución química y electroquímica de planchas de aluminio cuando éstas son empleadas como electrodos en el proceso de electrocoagulación.
- Estudio de caracterización de las especies de hidrólisis de aluminio generadas en las distintas condiciones de operación que se emplean en los procesos de coagulación química y electroquímica de los tres tipos de aguas residuales estudiadas.
- Estudio del tratamiento de aguas residuales sintéticas contaminadas con caolinita, como modelo de agua residual coloidal, mediante coagulación asistida electroquímicamente, en modo de operación continuo y discontinuo. Estudio comparativo de los procesos de coagulación química y electroquímica en el tratamiento de este tipo de aguas residuales.
- Estudio del tratamiento de aguas residuales sintéticas contaminadas con Negro de Eriocromo T, como modelo de agua residual contaminada con materia soluble susceptible de formar sólidos, mediante el proceso de electrocoagulación tanto en modo de operación continuo como discontinuo. Estudio comparativo de los procesos de electrocoagulación y coagulación convencional en el tratamiento de este tipo de aguas residuales.
- Estudio del tratamiento de aguas residuales sintéticas contaminadas con emulsiones de aceite en agua, como modelo de efluente emulsionado, mediante electrocoagulación, en modo de operación continuo y discontinuo. Estudio comparativo de los procesos de coagulación asistida electroquímicamente y coagulación convencional en el tratamiento de este tipo de aguas residuales.

Para lograr los objetivos marcados se han realizado cuatro tipos de ensayos experimentales: ensayos de disolución química y electroquímica de electrodos de aluminio en el proceso de electrocoagulación, ensayos de caracterización de las especies de aluminio generadas en los procesos de coagulación química y electroquímica, ensayos de electrocoagulación de aguas residuales sintéticas, en modo de operación continuo y discontinuo, en escala bancada y, por último, ensayos de coagulación de aguas residuales

por dosificación de disoluciones de reactivos químicos, en modo de operación continuo y discontinuo, en escala bancada.

Los estudios de disolución química y electroquímica de planchas de aluminio permiten la cuantificación de la cantidad de agente coagulante adicionado al medio en el proceso de electrocoagulación. Los resultados de estos experimentos se abstraerán mediante el desarrollo de un modelo matemático simple, que representa conceptualmente los procesos que ocurren en la generación electroquímica de aluminio en el tratamiento de aguas residuales.

El estudio de caracterización de las especies de aluminio generadas en los procesos de coagulación química y electroquímica permite elucidar los mecanismos de coagulación que tienen lugar y predominan en el tratamiento de cada tipo de agua residual, consiguiéndose así profundizar en las diferencias que existen entre ambas tecnologías.

Los estudios de coagulación química y electroquímica en escala bancada permiten determinar la influencia que sobre ellos presentan las características del agua residual y las condiciones de operación, así como establecer las diferencias y similitudes que existen entre ambos procesos. Los resultados de estos experimentos se abstraerán mediante el desarrollo de un modelo matemático, que representa conceptualmente los principales mecanismos que tienen lugar en la coagulación de las aguas residuales estudiadas. Por último, los resultados obtenidos en los estudios anteriormente mencionados se utilizarán en el desarrollo de una comparación preliminar de los costes operativos de dosificación de coagulante por vías convencional y electroquímica.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

En este apartado se describen las instalaciones experimentales, los métodos analíticos, los procedimientos operativos, así como el material utilizados en la realización de los experimentos expuestos en este trabajo.

4.1. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

4.1.1. Unidad de coagulación asistida electroquímicamente (o electrocoagulación)

Para realizar estudios sobre la coagulación asistida electroquímicamente de efluentes residuales industriales sintéticos, se ha utilizado una instalación a escala bancada (bench-scale), que puede operar en modo de funcionamiento tanto continuo como discontinuo. Un esquema de sus componentes se muestra en las figuras 4.1 y 4.2.

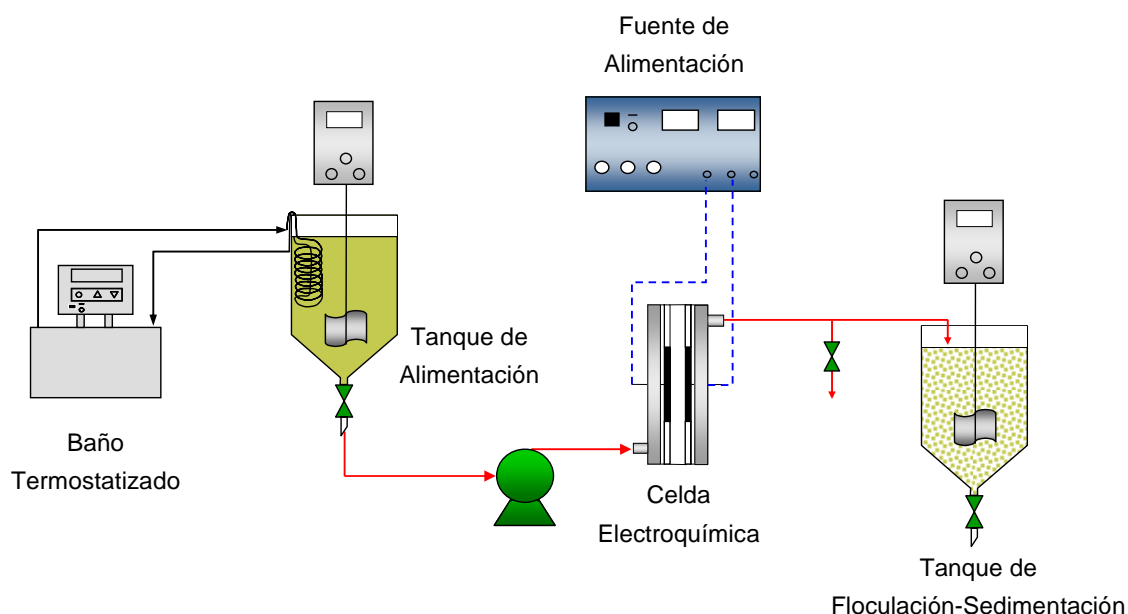


Figura 4.1. Instalación de electrocoagulación en modo de operación continuo escala bancada.

La celda electroquímica consta de un solo compartimento, con flujo longitudinal ascendente (Figura 4.3). Los electrodos (ánodo y cátodo) consisten en una placa de aluminio HE 18, con un espesor de 0,8 mm, que se encuentran enfrentados en posición paralela. El hecho de que ánodo y cátodo sean del mismo material (aluminio) posibilita la inversión de la polaridad para evitar la pasivación y la deposición de sólidos en su superficie. Ambos electrodos son cuadrados con un área geométrica de 100 cm² cada uno, y una distancia interelectródica de 9 mm. La corriente eléctrica se suministra mediante una fuente de alimentación DC Power Supply FA-376 PROMAX (PROMAX ELECTRONICA, S. A.,

Barcelona, España). El intervalo de trabajo de la fuente es de 0 a 33 V para el voltaje (precisión 0,1 V) y de 0 a 5 A para la intensidad (precisión de 0,01 A). La intensidad de corriente eléctrica que fluye a través de la celda se monitoriza empleando un multímetro digital de alta precisión KEITHLEY Digital Multimeter 2000 (Ohio, USA), necesario por las bajas intensidades de corriente eléctrica empleadas.

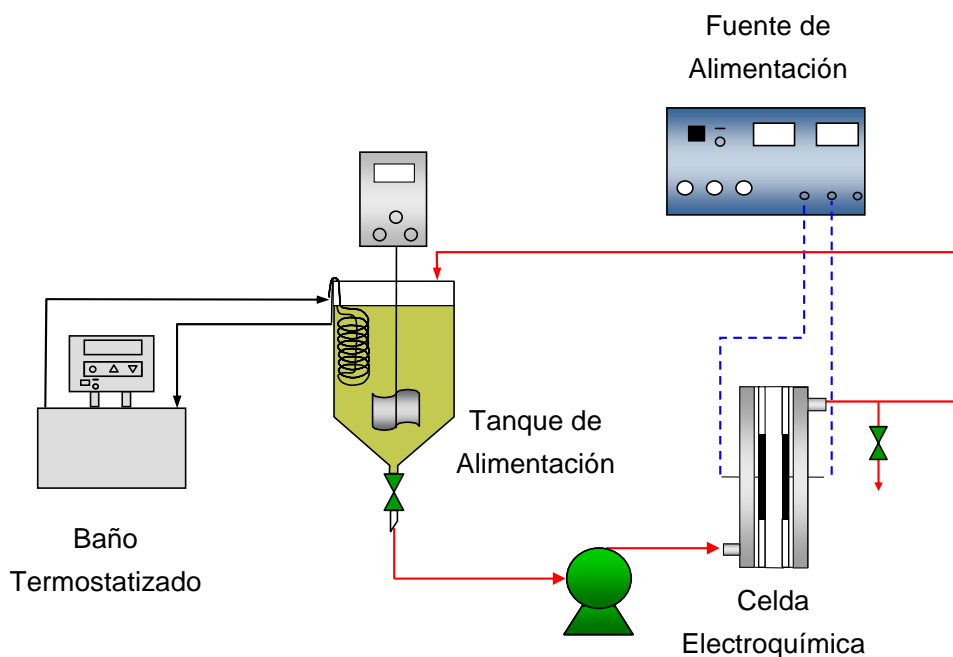


Figura 4.2. Instalación de electrocoagulación para modo de operación discontinuo escala bancada.

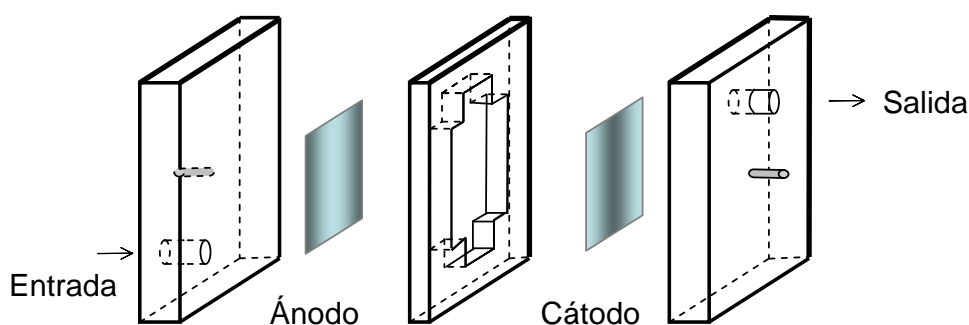


Figura 4.3. Sección de la celda electroquímica empleada en el proceso de electrocoagulación.

El agua residual sintética a tratar se almacena en un tanque de vidrio de 5000 cm³, que está conectado a un baño de agua termostatzado con el fin de mantener la temperatura de las disoluciones alimento en el punto de consigna, y agitado mediante un agitador de varilla para facilitar la homogeneización en el mismo. El electrolito se hace circular a través de la

celda electroquímica por medio de una bomba peristáltica con la que puede variarse el caudal de alimentación. El efluente del reactor se recoge, en su caso, en un tanque de 5000 cm³ (tanque de floculación-sedimentación). Este último tanque está provisto de un agitador de varilla idéntico al mencionado anteriormente, que puede emplearse para proporcionar agitación lenta al agua residual tratada, favoreciendo así la floculación en caso necesario.

4.1.2. Unidades de coagulación química

Para la realización de los ensayos químicos de coagulación, se ha utilizado una instalación a escala bancada, que puede operar en modo de funcionamiento tanto continuo como discontinuo. Un esquema de sus componentes se muestra en las figuras 4.4 y 4.5. El objetivo de la puesta a punto de esta instalación experimental es la posibilidad de comparar los procesos de coagulación por las vías química y electroquímica en las mismas condiciones hidrodinámicas.

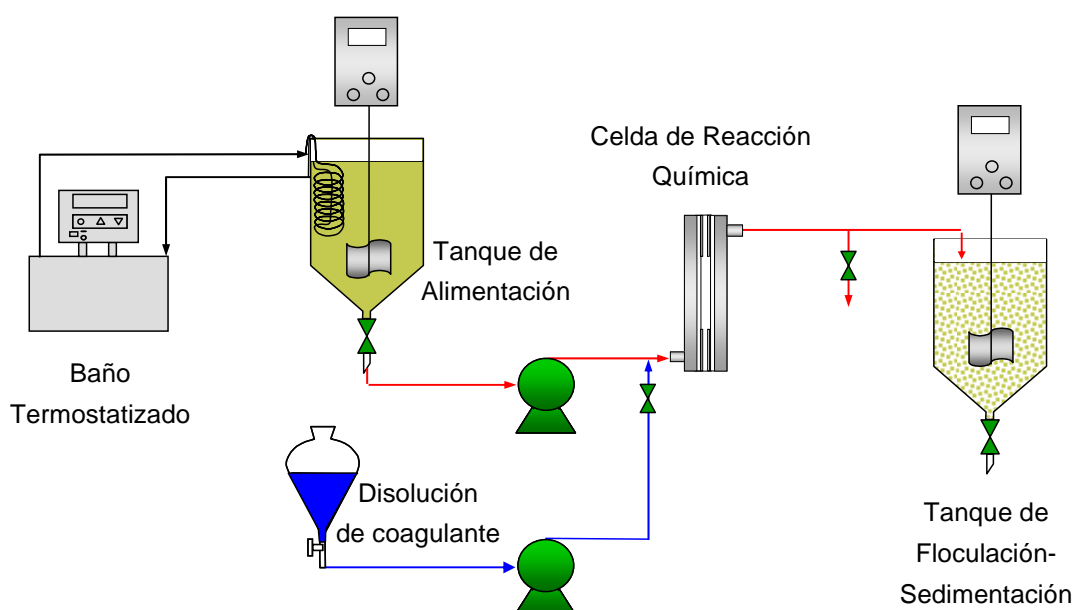


Figura 4.4. Instalación de coagulación química para modo de operación continuo escala bancada.

La celda de reacción química consta de un sólo compartimento con flujo longitudinal ascendente, similar en forma a la celda electroquímica empleada en la unidad de electrocoagulación, pero sin electrodos (Figura 4.6). El agua residual sintética a tratar se almacena en un tanque de vidrio de 5000 cm³, agitado mediante un agitador de varilla para facilitar la homogeneización en el mismo, termostatzado por un baño de agua con el fin de mantener la temperatura en el punto de consigna. El agua residual es impulsada a través de la celda de reacción química por medio de una bomba peristáltica con la que puede variarse

el caudal de alimentación. La disolución de agente coagulante (una sal de aluminio, AlCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en este caso) se almacena en un embudo de decantación de 500 cm^3 y se bombea al reactor por medio de una bomba peristáltica de caudal regulable. La mezcla entre el agua residual a tratar y la disolución de aluminio se produce en el punto de entrada a la celda de reacción. El effluente del reactor se recoge, en su caso, en un tanque de 5000 cm^3 (tanque de floculación-sedimentación) provisto de un agitador de varilla.

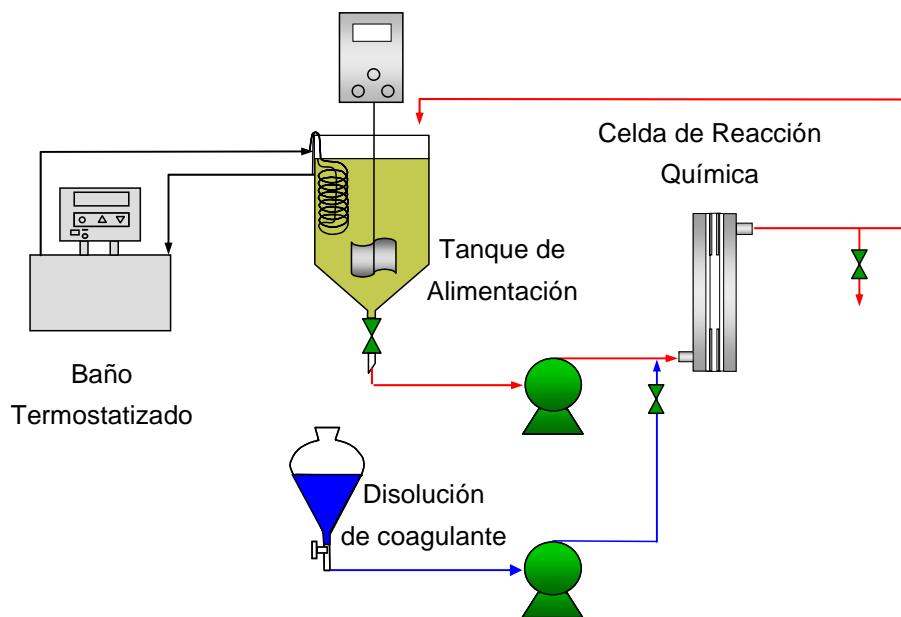


Figura 4.5. Instalación de coagulación química para modo de operación discontinuo escala bancada.

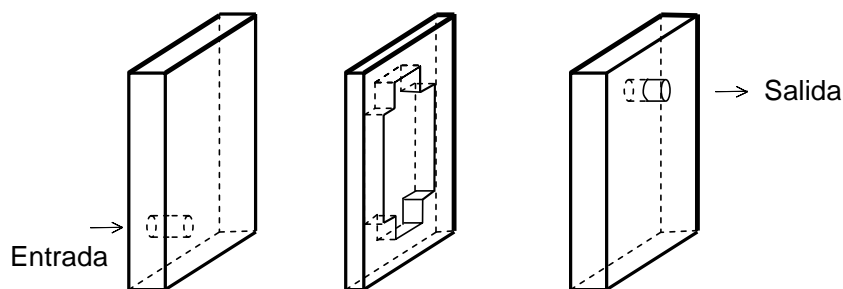


Figura 4.6. Sección de la celda de reacción química empleada en el proceso de coagulación convencional.

En determinados casos se han realizado experimentos de coagulación química discontinuos en una instalación de jar test de laboratorio (ISCO, Milán, Italia) provista de seis unidades de tratamiento simultáneas como la que se muestra en la Figura 4.7. Cada una de estas unidades está provista de un agitador de palas con regulador de velocidad para proporcionar mezclado (velocidad de barrido 0-200 rpm). También dispone de una pantalla

iluminada en la parte posterior para observar bien el aspecto de las muestras tratadas. Cada ensayo se realizó con 500 cm³ de agua residual sintética para simular el proceso de coagulación.

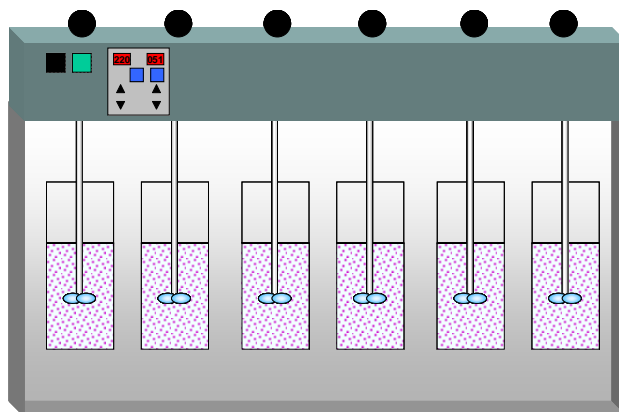


Figura 4.7. Instalación de coagulación química de jar test.

4.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.2.1. Medida de Turbidez

La medida de la turbidez se ha llevado a cabo en un turbidímetro 115 VELP SCIENTÍFICA (VELP SCIENTÍFICA, Milán, Italia), empleando el Método Nefelométrico 2130.B (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Este método se basa en la comparación de la intensidad de la luz dispersada por la muestra en condiciones definidas y la dispersada por una solución patrón de referencia (formacina) en idénticas condiciones.

La medida de la turbidez indica la efectividad del tratamiento de coagulación, ya que es una medida indirecta de la concentración de coloides. Cuando la materia coloidal se transforma en materia particulada la turbidez disminuye, debido a que la materia particulada sedimenta disminuyendo así la dispersión de la luz.

4.2.2. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno se mide mediante el método DQO HACH (HACH, Loveland, Colorado, EEUU). La oxidación tiene lugar en un tubo de digestión que contiene una mezcla oxidante de reacción compuesta por dicromato de potasio, ácido sulfúrico, sulfato de plata y sulfato de mercurio. La sal de plata actúa como catalizador de la oxidación de los compuestos orgánicos, y el sulfato de mercurio evita las interferencias producidas por

los cloruros. En el método, se introducen dos mililitros de la muestra a analizar en el tubo de digestión. A continuación, se mantiene dos horas a 150 °C. Posteriormente, el tubo se deja enfriar a temperatura ambiente y se mide el valor de la DQO directamente en un espectrofotómetro DR-2000. La exactitud de los valores obtenidos depende de la naturaleza de los compuestos de la muestra aunque, generalmente, el error de la medida es siempre inferior al 10%. Con regularidad, se efectúan pruebas de calibración del equipo con disoluciones patrón de hidrogenoftalato de potasio.

4.2.3. Carbono Orgánico Total (COT) y Carbono Inorgánico (CI)

El carbono total se mide mediante un analizador TOC-5050 Shimadzu (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japón). La medida se basa en la combustión completa de la muestra con una corriente de oxígeno puro. La combustión se produce a 680 °C en un horno que contiene un catalizador de platino soportado en alúmina. El dióxido de carbono producido es medido mediante espectrofotometría infrarroja.

Para la medida del carbono inorgánico, se acidifica la muestra mediante la adición de ácido fosfórico al 25%. Con ello se consigue el desplazamiento del equilibrio de carbonatos y bicarbonatos hacia ácido carbónico (dióxido de carbono), y la liberación del dióxido de carbono, que es medido mediante espectrofotometría infrarroja.

Si se restan los valores correspondientes al carbono total y al carbono inorgánico, se obtiene el valor del carbono orgánico contenido en una muestra. El equipo efectúa un mínimo de tres medidas de cada muestra, dando por válido un resultado si la variación entre las medidas es inferior al 2%.

4.2.4. Medida de concentración de aluminio

Para determinar este parámetro se ha procedido a la previa dilución de las muestras 50:50 v/v con HNO₃ 4N para asegurar que la totalidad del aluminio presente en las muestras se encuentre en estado soluble. Posteriormente, la concentración de aluminio ha sido monitorizada mediante ICP-AES (Inductively Coupled Plasma, Atomic Emission Spectrometry), empleando el equipo ICP-AES Liberty Sequential VARIAN (VARIAN INC., EEUU). La espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo es una de las técnicas más importantes para el análisis elemental, debido a sus bajos límites de detección para la mayoría de los elementos, su alto grado de selectividad y su razonable precisión y exactitud.

La muestra se introduce mediante nebulización neumática en un plasma de argón obtenido por radiofrecuencia. La energía del plasma pasa a la corriente de muestra provocando la desolvatación, atomización e ionización de los elementos. El plasma acoplado por inducción alcanza una temperatura mucho más alta que el de las llamas ordinarias de combustión. Su elevada temperatura, su estabilidad y su entorno químico inerte de Ar, eliminan gran parte de las interferencias que se encuentran en llamas de combustión.

4.2.5. Medida espectrofotométrica de la reacción aluminio-ferrón para la caracterización de las especies de aluminio en disolución

La determinación analítica de las especies de hidrólisis de aluminio presentes en las distintas condiciones operativas de coagulación y electrocoagulación se ha seguido mediante el método de reacción de aluminio con ferrón (ácido 7-yodo-8-hidroxiquinolina-5-sulfónico). Este método analítico se basa en el seguimiento con el tiempo de la reacción de estas especies con ferrón, para dar lugar a la formación de un complejo que tiene un máximo de absorbancia a 364 nm (Parker y Bertsch, 1992; Duffy y vanLoon, 1994; Solomentseva et al., 2004). Las especies monoméricas reaccionan de forma casi instantánea con ferrón, mientras que las especies poliméricas reaccionan mucho más lentamente. Las partículas de precipitado prácticamente no reaccionan con este reactivo. Por tanto, este método permite caracterizar el aluminio total presente en un agua en estado monomérico, polimérico y precipitado, y su aplicación cuidadosa puede permitir dividir al aluminio polimérico en oligomérico (dímeros a tetrámeros) y polimérico de elevado peso molecular.

Para la caracterización de las especies de aluminio presentes en una muestra acuosa, se procede a la filtración de la misma mediante un filtro de 0,45 μm , para eliminar de esta forma el aluminio precipitado presente en la misma. Una vez filtrada la muestra, se procede a la mezcla de una porción de la misma con una alícuota de una disolución de ferrón saturada (recién preparada, dado que este compuesto es inestable (Duffy y vanLoon, 1994)) en medio acetato a pH 5. Inmediatamente después de la puesta en contacto, se procede a la medida espectrofotométrica de la mezcla con el tiempo, hasta la obtención de un valor de absorbancia constante, lo que indica el fin de la reacción.

Mediante la representación del logaritmo del porcentaje de aluminio no reaccionado frente al tiempo, se calcula la proporción de especies de aluminio que han reaccionado

rápida y lentamente con ferrón, es decir, la proporción de especies monoméricas y poliméricas. En ocasiones se pueden distinguir 3 zonas que corresponden con especies monoméricas, oligoméricas y poliméricas.

A partir de los datos anteriores y de las medidas de aluminio total y soluble (entendiendo como tal el filtrado a $0,45\ \mu\text{m}$), y mediante la utilización de un sencillo algoritmo de cálculo, se determinan las cantidades de las diferentes especies de aluminio.

4.2.6. Medida de potencial Z

La determinación de Potencial Z se ha realizado mediante un analizador Zetasizer Nano (Malvern, Inglaterra) que está equipado con un valorador automático MPT-2.

La medida de potencial Z (Zetasizer Nano) emplea la tecnología LDE (Laser Doppler Electrophoresis), que mide el movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico mediante efecto Doppler. La luz dispersada por una partícula en movimiento experimenta un cambio de frecuencia como consecuencia de su velocidad relativa. Dado que la frecuencia de la luz es alta (10^{14}Hz), el cambio de frecuencia sólo puede ser medido por una técnica interferométrica. Uno de los haces debe pasar a través de la partícula (haz dispersado), el otro haz (de referencia) es guiado alrededor de la celda. Por comparación de la frecuencia de ambos haces en algún punto después de que el haz dispersado haya atravesado la muestra, se puede determinar la movilidad de las partículas bajo la influencia de un campo eléctrico.

4.2.7. Medida de pH

La medida de pH se basa en el uso de un electrodo selectivo. Se utiliza un pHmetro modelo inoLab WTW empleando el Método de Titulación 2310.B (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Previamente a cada medida, el pHmetro es calibrado con disoluciones patrón.

4.3. PRODUCTOS UTILIZADOS

4.3.1. Preparación del agua residual sintética

En la presente investigación, con el fin de simular las características de distintas aguas residuales industriales reales, se han preparado diferentes tipos de agua residual sintética.

Así, se han preparado aguas residuales sintéticas compuestas por tres tipos de contaminantes: caolinita, Negro de Eriocromo T (NET), y aceites soluble (SOL1000, suministrado por Molydal, Francia) y lubricante (REPSOL ELITE TDI 15W40, suministrado por Repsol-YPF, España). Dichas aguas han sido preparadas a diferentes valores de pH, entre 1 y 12, empleando como medio soporte NaCl en el intervalo de concentraciones de 80 a 6000 mg dm⁻³, o Na₂SO₄ en el intervalo de 100 a 6000 mg dm⁻³.

La composición exacta para cada uno de los ensayos realizados se especifica en el apartado Discusión de Resultados, de esta memoria en el punto concreto en que cada agua ha sido utilizada.

4.3.2. Otros productos

En la Tabla 4.1 se relacionan los productos químicos que se han utilizado en este trabajo, indicándose su procedencia y características (grado de pureza).

Tabla 4.1. Productos químicos utilizados.

Producto	Procedencia	Pureza
Caolinita	ALDRICH	-
Negro de Eriocromo T (C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S)	PANREAC	PA
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	PANREAC	95-98%, PRS
Ácido clorhídrico (HCl)	PANREAC	35%, PA (para lavado)
Ácido clorhídrico (HCl)	PANREAC	37%, PA
Ácido Nítrico (HNO ₃)	PANREAC	65 %, PA
Hidróxido sódico (NaOH)	PANREAC	PRS
Sulfato sódico (Na ₂ SO ₄)	PANREAC	PA
Cloruro sódico (NaCl)	PANREAC	PA
Ferrón (C ₉ H ₆ INO ₄ S)	ALDRICH	99%

4.4. PROCEDIMIENTOS OPERATIVOS

4.4.1. Procedimiento operativo para determinar el pretratamiento de los electrodos de aluminio

Los electrodos de aluminio se pasivan muy rápidamente por acción del aire, creándose en su superficie una capa de Al₂O₃ que protege al electrodo contra la corrosión progresiva.

Esto provoca un bajo rendimiento en la reacción de electrolisis de aluminio, necesaria para que se produzca el proceso de coagulación.

En bibliografía (Ciorba et al., 2000; Cañizares et al., 2002) se citan diferentes métodos para eliminar la capa de óxido que protege los electrodos, tales como el lavado de los mismos con HCl o el suministro de una alta intensidad de corriente durante un corto periodo de tiempo (polarización anódica). Para determinar el pretratamiento más adecuado, se llevó a cabo un estudio previo, empleando un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Radiometer-Copenhagen Brønshøj, Dinamarca), consistente en la realización de amperometrías después de someter a los electrodos a diferentes pretratamientos. El resultado de este estudio determinó que el método más efectivo de pretratamiento consistía en el lavado de los electrodos con HCl 4% v/v durante un período de 10 minutos. Por tanto, para eliminar la capa de óxido que protege los electrodos, y de esta forma asegurar que la superficie de los mismos se encuentre activa al comienzo de cada ensayo, se realizó un lavado con una disolución de HCl al 4% v/v durante 10 minutos antes de cada experimento.

4.4.2. Procedimiento operativo para el estudio de la disolución química de superficies de aluminio

Para evaluar la velocidad de disolución química del aluminio metal en medios acuosos se realizaron una serie de experimentos, en los que se estudiaron el efecto del pH, y de la presencia de cloruros y sulfatos. Estos experimentos consistían en colocar una placa de 4 cm² en contacto con 200 cm³ de una disolución de cloruro sódico o sulfato sódico a un pH concreto. Se tomaron muestras a diferentes tiempos (hasta 24 horas), midiendo la concentración de aluminio y el pH a cada muestra. Por último, se pesaron las placas de aluminio una vez finalizado el experimento, para comprobar si pérdida de peso estaba de acuerdo con el balance de materia obtenido a partir de las concentraciones de aluminio medidas en las disoluciones.

4.4.3. Procedimiento operativo para el estudio de electrodisolución de superficies de aluminio

Para evaluar la cantidad de aluminio que se electrodisuelve como consecuencia del paso de corriente eléctrica a través de los electrodos, se han hecho circular a través de la celda disoluciones con distintos pHs y medios soporte (sin ningún tipo de contaminante), en modos de operación tanto continuo como discontinuo. En cada ensayo se aplican a la celda diferentes valores de intensidad de corriente eléctrica a través de los electrodos y diferentes

condiciones de operación, coincidentes con aquellas en las que posteriormente se tratarán aguas residuales. Una vez comenzado cada ensayo, se toman muestras del agua sintética tratada durante el experimento y, posteriormente, se realizan medidas de pH y concentración de aluminio a cada una de las muestras. Previo a cada ensayo es necesario realizar un lavado con HCl para evitar desviaciones debidas a los diferentes usos previos de los electrodos (de acuerdo con lo expuesto en el apartado 4.4.1).

En el caso de los experimentos en continuo se realizaron experimentos previos para determinar el volumen de disolución necesaria para alcanzar el estado estacionario. En todos los experimentos se verificó que el estado estacionario había sido alcanzado antes de la finalización del experimento.

4.4.4. Procedimiento operativo para la caracterización de las especies de hidrólisis de aluminio generadas

Para caracterizar las especies resultantes de la hidrólisis de aluminio, generadas en las distintas condiciones operativas de coagulación y electrocoagulación, se realizaron varios experimentos en los que se adicionó aluminio tanto por vía química como electroquímica, y tanto en modos de operación continuo como discontinuo, a disoluciones acuosas que contenían la misma concentración de sales y pH que las aguas residuales utilizadas en esta tesis. El procedimiento operativo seguido fue similar al explicado en el apartado anterior (4.4.3).

A cada una de las muestras tomadas en cada experimento, se le realizó el procedimiento de análisis detallado en el apartado 4.2.5, obteniéndose las fracciones de cada una de las especies de aluminio contenidas en el medio de reacción.

4.4.5. Procedimiento operativo para el estudio del proceso de electrocoagulación

El procedimiento seguido en la realización de los experimentos de electrocoagulación, en modo de operación tanto continuo como discontinuo, comienza con el lavado con HCl (para eliminar la capa pasiva de los electrodos) y con agua (para eliminar el HCl del circuito). Posteriormente, se introduce el agua residual sintética a tratar en el tanque de almacenamiento inicial, y se conecta el sistema termostatzado. Se espera hasta que alcance la temperatura de consigna del baño termostatzado. En ese momento, se hace circular el líquido a través del reactor electroquímico, y se fija la intensidad de corriente eléctrica que debe circular a través de la celda mediante la fuente de alimentación. Ésta

trabaja en modo galvanostático, es decir, se fija la intensidad de corriente, dejando que el potencial de la celda varíe en función de las condiciones de operación y del medio electrolítico. Se monitoriza tanto la intensidad como el voltaje, y se toman muestras del agua residual tratada durante el experimento.

En función del tipo de agua residual sintética (coloidal, coloreada o emulsionada), el tratamiento a realizar y los parámetros que se miden a cada tipo de muestra son diferentes. Éstos se han establecido en función de las propiedades del agua residual y atendiendo a los resultados obtenidos en una serie de ensayos preliminares:

- Las muestras tomadas en el tratamiento del agua residual sintética coloidal (contaminada con caolinita) se dejan sedimentar durante 20 minutos y, posteriormente, se mide el pH, la turbidez y el potencial zeta al líquido sobrenadante.
- En el caso del agua residual sintética coloreada (contaminada con NET), las muestras se filtran tras 30 minutos de sedimentación-flotación. A continuación, se mide a la porción filtrada de muestra el pH, la DQO, el COT y absorbancia a 550 nm.
- Por último, las muestras tomadas en el tratamiento del agua residual sintética emulsionada se dejan sedimentar-flotar durante dos horas, tiempo tras el cual se mide el pH, la DQO y el potencial zeta a la parte clarificada de las muestras.

En el caso de los experimentos de electrocoagulación en continuo, se realizaron ensayos preliminares para determinar el volumen de agua residual sintética necesaria para alcanzar el estado estacionario. Además, en todos los experimentos se verificó que el estado estacionario había sido alcanzado antes de la finalización del experimento.

Los experimentos de electrocoagulación en discontinuo se realizaron mediante la recirculación de la corriente efluente de la salida de la celda electroquímica al tanque de alimentación.

4.4.6. Procedimiento operativo para el estudio del proceso de coagulación química

El procedimiento seguido en la realización de los experimentos de coagulación, tanto en modo de operación continuo como discontinuo comienza con la introducción del agua residual sintética a tratar en el tanque de almacenamiento inicial y con la conexión del sistema termostático. Se espera hasta que se alcance la temperatura de consigna del baño termostático. En ese momento se hace circular el líquido a través del reactor, y una vez el agua residual a tratar ha llenado completamente la celda de reacción, se pone en marcha la bomba que hace circular la disolución de coagulante (AlCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), tomándose este

momento como tiempo cero. Este procedimiento pretende reproducir la adición de aluminio por vía electroquímica (en la que la fuente de alimentación no se conecta hasta que el electrolito ocupa la totalidad del volumen de la celda electroquímica). Durante el experimento se toman muestras del agua residual tratada a la salida del reactor, y al igual que en los experimentos de electrocoagulación, en función del tipo de agua residual tratada (coloidal, coloreada o emulsionada), el tratamiento que se realiza, y los parámetros que se miden a cada tipo de muestra, son diferentes.

En el caso del tratamiento de coagulación química en continuo, se realizaron experimentos previos para determinar el volumen de agua residual sintética necesaria para alcanzar el estado estacionario. En todos los experimentos se verificó que el estado estacionario había sido alcanzado antes de la finalización del experimento.

Los experimentos de coagulación química en discontinuo (llevados a cabo en las mismas condiciones hidrodinámicas mantenidas en los ensayos de electrocoagulación, es decir, en la instalación experimental mostrada en la Figura 4.5) se realizaron mediante la recirculación de la corriente efluente de la salida del reactor al tanque de alimentación.

Además de los experimentos de coagulación química en discontinuo realizados en las mismas condiciones hidrodinámicas que los correspondientes experimentos electroquímicos, se realizaron una serie de experimentos de coagulación química siguiendo el procedimiento de ensayo estándar de jar test: cada unidad de tratamiento se llena con 500 cm³ de agua residual sintética, compuesta por el contaminante, el medio soporte a estudiar, y un determinado pH. A continuación, se añaden diferentes dosis de coagulante (AlCl₃ o Al₂(SO₄)₃), y se agita de forma enérgica durante 2 minutos. Posteriormente, en función del tipo de agua residual (coloidal, coloreada o emulsionada), se realiza el tratamiento de separación y se miden los parámetros correspondientes.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

1. APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Clesceri, L.S. et al., eds.) 17th ed. American Public Health Association, Washington DC, USA (1989).
2. Cañizares, P.; Martínez, F.; García-Gómez, J.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 1241.
3. Ciorba, G.A.; Radovan, C.; Vlaicu, I.; Pitulice, L. *Electrochim. Acta* **46** (2000) 297.

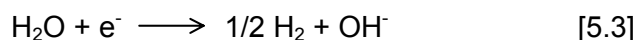
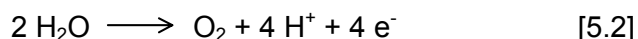
4. Duffy, S.J.; vanLoon, G.W. *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 1950.
5. Parker, D.R. ; Bertsch, P.M. *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 908.
6. Solomentseva, I.M.; Barany, S.; Gregory J. *Colloids Surf. A* **230** (2004) 117.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

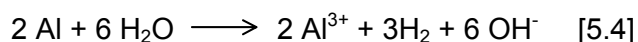
5.1. ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE ALUMINIO EN EL PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPECIES DE HIDRÓLISIS DE ALUMINIO GENERADAS EN LOS PROCESOS DE COAGULACIÓN QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA

5.1.1. Generalidades

En capítulos anteriores de esta tesis, se han mostrado de forma esquemática los principales procesos que, de acuerdo con la bibliografía (Rajeshwar e Ibáñez, 1997; Mollah et al., 2001; Chen, 2004), se supone que tienen lugar en la electrocoagulación. Desde el punto de vista electroquímico, la disolución del metal que conforma el ánodo, y la generación de gases por la electrolisis del agua son los más importantes (ecuaciones 5.1 a 5.3), ya que el primero de ellos está relacionado con el proceso de coagulación de la especie contaminante en el agua, y los otros dos con el incremento del gradiente de velocidad y, por tanto, con la mejora en los procesos de floculación y separación por flotación, debido a la adhesión de burbujas a las partículas de contaminante.



En lo que se refiere a la utilización de electrodos de aluminio, recientemente, se ha descrito en bibliografía la producción de concentraciones de aluminio superiores a las predichas por la ley de Faraday (Picard et al., 2000; Jiang et al., 2002; Szpyrkowicz, 2005). Se ha sugerido (aunque no demostrado) que la disolución química de los electrodos (corrosión electroquímica) es la responsable de estas observaciones. Así, en distintas partes de la superficie del aluminio, éste se comporta como ánodo y en otras como cátodo (pila galvánica), favoreciéndose la disolución simultánea de aluminio y la generación de H_2 sin necesidad de aplicación neta de corriente eléctrica (Figura 5.1). Con esto, y de forma simplificada, el proceso de disolución química se representa por medio de la ecuación 5.4.



Una vez disuelto el aluminio, en principio, se asume que la “especiación” debe ser similar a la que ocurre en los procesos convencionales de coagulación por dosificación de disoluciones de sales de aluminio y, por tanto, el pH y la concentración total de aluminio deben ser los principales parámetros a tener en cuenta. En este contexto, es importante

indicar que la química acuosa del aluminio es compleja, e involucra tanto a especies monoméricas como poliméricas (de diferentes pesos moleculares) (Bottero et al., 1980; Bottero et al., 1982) y a precipitados, y que está muy influenciada por la matriz de componentes que existen en la disolución acuosa.

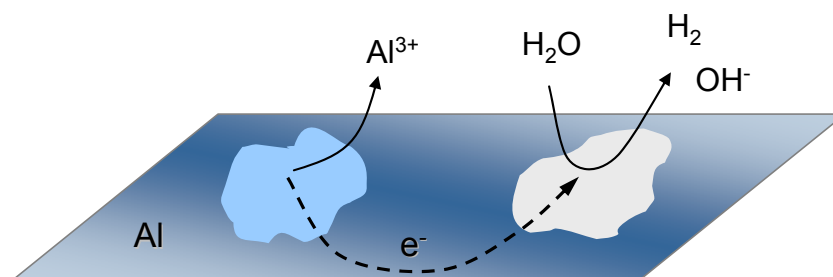


Figura 5.1. Modelo de pila galvánica para justificar la sobredosificación de aluminio en procesos de electrodisolución de este metal.

5.1.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se estudia el proceso de electrodisolución de los electrodos de aluminio, y se caracterizan las especies de aluminio generadas en las distintas condiciones de operación que se emplean en los procesos de coagulación química y electroquímica de los tres tipos de aguas residuales estudiadas. El estudio de esta primera etapa del proceso de electrocoagulación es importante para entender de forma completa las posibles similitudes y diferencias de los procesos de coagulación convencional y asistida electroquímicamente.

Para lograr los objetivos fijados se han realizado dos tipos de estudios experimentales: estudios de disolución química y electroquímica de placas de aluminio, y estudios de caracterización de las especies de aluminio generadas en los procesos de coagulación química y electroquímica.

Los estudios de disolución química permiten conocer la influencia del pH y del medio soporte en la velocidad de disolución química de placas de aluminio, cuando éstas se encuentran sumergidas en disoluciones en medio cloruro o sulfato a diferentes pHs. Los estudios de disolución electroquímica permiten determinar la influencia que presentan las características del agua residual (medio soporte y pH) y las condiciones de operación (carga eléctrica aplicada y densidad de corriente) sobre la concentración de aluminio electrogenerada en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente.

Por último, el estudio de caracterización de las especies de aluminio generadas, permite determinar las diferencias que existen entre las especies de hidrólisis de aluminio formadas en disolución acuosa, cuando se añade aluminio mediante la dosificación de una disolución de una sal de aluminio, y cuando se añade mediante electrodisolución de un ánodo de aluminio. Asimismo, este estudio permite conocer la influencia que presentan las características del agua residual (medio soporte y pH), y la cantidad de aluminio generada (por adición química o electroquímica) sobre el tipo de especies de aluminio generadas. Debido a las dificultades que existen en la caracterización de las distintas especies de aluminio, en este trabajo se ha considerado solamente tres categorías principales: aluminio monomérico, polimérico y precipitado. Los resultados serán de gran interés para explicar las diferencias que existen entre las tecnologías convencional y electroquímica.

Para llevar a cabo el estudio de disolución química se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.2 sobre experimentos de disolución química de superficies de aluminio. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, en las tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1. Condiciones experimentales mantenidas en la determinación de la velocidad de disolución química de aluminio en medio cloruro.

Exp.	Masa Al, g	pH inicial*	Concentración de NaCl, mg dm ⁻³	Temperatura, °C
DQ-1	0,8075	1,0	2450	25
DQ-2	0,8333	3,0	2450	25
DQ-3	0,8091	5,0	2450	25
DQ-4	0,8431	7,0	2450	25
DQ-5	0,8401	9,0	2450	25
DQ-6	0,8444	11,0	2450	25
DQ-7	0,8258	12,0	2450	25
DQ-8	0,8183	13,0	2450	25

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Para el estudio de disolución electroquímica se ha utilizado la planta de coagulación asistida electroquímicamente a escala bancada, descrita en el apartado 4.1.1 de esta memoria. En cada uno de los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.3 sobre experimentos de electrodisolución de superficies de aluminio. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en las tablas 5.3 y 5.4.

Para el estudio de caracterización de especies de hidrólisis de aluminio generadas, se han utilizado las plantas de coagulación química y electroquímica a escala bancada

descritas en los apartados 4.1.1 y 4.1.2 de esta memoria. En cada uno de los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.4. Los experimentos fueron planificados con el objetivo de alcanzar condiciones de operación similares en las tecnologías química y electroquímica, especialmente en términos de dosis de aluminio y pH. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en las tablas 5.5 y 5.6.

Tabla 5.2. Condiciones experimentales mantenidas en la determinación de la velocidad de disolución química de aluminio en medio sulfato.

Exp.	Masa Al, g	pH inicial*	Concentración de Na_2SO_4 , mg dm^{-3}	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$
DQ-9	0,8311	1,0	3000	25
DQ-10	0,8201	3,0	3000	25
DQ-11	0,8202	5,0	3000	25
DQ-12	0,8495	7,0	3000	25
DQ-13	0,7981	9,0	3000	25
DQ-14	0,8489	11,0	3000	25
DQ-15	0,8220	12,0	3000	25
DQ-16	0,8389	13,0	3000	25

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Tabla 5.3. Planificación de experimentos de electrodisolución de aluminio en continuo en medio cloruro.

Exp.	Densidad de corriente*, mA cm^{-2}	Carga eléctrica aplicada*, A h dm^{-3}	pH inicial*	Concentración de NaCl , mg dm^{-3}	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
ED-1	0,54	0,0029	1,0	2450	25	19,5
ED-2	0,59	0,0031	2,0	2450	25	19,5
ED-3	0,51	0,0027	4,0	2450	25	19,5
ED-4	0,54	0,0029	6,0	2450	25	19,5
ED-5	0,52	0,0027	9,0	2450	25	19,5
ED-6	0,51	0,0027	12,0	2450	25	19,5
ED-7	0,50	0,0026	6,0	82	25	19,5
ED-8	0,47	0,0025	6,0	4900	25	19,5
ED-9	0,96	0,0032	6,0	2450	25	30,0
ED-10	1,35	0,0029	6,0	2450	25	46,5
ED-11	1,46	0,0077	6,0	2450	25	19,5
ED-12	2,20	0,0117	6,0	2450	25	19,5
ED-13	4,09	0,0199	6,0	2450	25	19,5
ED-14	10,04	0,1008	6,0	2450	25	10,7
ED-15	16,05	0,1606	6,0	2450	25	10,7
ED-16	10,74	0,2018	6,0	2450	25	5,3
ED-17	10,01	0,1000	2,0	2450	25	10,7
ED-18	10,06	0,1006	3,0	2450	25	10,7
ED-19	10,07	0,1006	4,0	2450	25	10,7
ED-20	10,05	0,1005	8,0	2450	25	10,7

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Tabla 5.4. Planificación de experimentos de electrodisolución de aluminio en continuo en medio sulfato.

Exp.	Densidad de corriente*, mA cm ⁻²	Carga eléctrica*, A h dm ⁻³	pH inicial*	Concentración de Na ₂ SO ₄ , mg dm ⁻³	Temperatura, °C	Caudal, dm ³ h ⁻¹
ED-21	0,52	0,0027	1,0	3000	25	19,5
ED-22	0,53	0,0028	2,0	3000	25	19,5
ED-23	0,55	0,0029	4,0	3000	25	19,5
ED-24	0,53	0,0028	6,0	3000	25	19,5
ED-25	0,50	0,0028	9,0	3000	25	19,5
ED-26	0,52	0,0027	12,0	3000	25	19,5
ED-27	0,53	0,0029	6,0	300	25	19,5
ED-28	0,49	0,0026	6,0	5000	25	19,5
ED-29	0,95	0,0032	6,0	3000	25	30,0
ED-30	1,30	0,0028	6,0	3000	25	46,5
ED-31	1,47	0,0076	6,0	3000	25	19,5
ED-32	2,20	0,0117	6,0	3000	25	19,5

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Tabla 5.5. Planificación de experimentos de caracterización de especies de hidrólisis de aluminio generadas en el proceso electroquímico.

Exp.	j*, mA cm ⁻²	Carga eléctrica*, A h dm ⁻³	Modo de operación	pH inicial*	pH _{ee}	Medio soporte/ mg dm ⁻³	T, °C	Caudal, dm ³ h ⁻¹
CEE-1	0,59	0,0030	Continuo	1,0	1,0	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-2	0,59	0,0030	Continuo	3,4	4,8	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-3	0,59	0,0030	Continuo	6,4	7,0	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-4	0,59	0,0030	Continuo	11,0	11,1	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-5	1,56	0,0080	Continuo	6,2	7,5	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-6	2,34	0,0120	Continuo	1,0	1,0	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-7	2,34	0,0120	Continuo	3,4	5,0	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-8	2,34	0,0120	Continuo	4,3	6,2	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-9	2,34	0,0120	Continuo	4,4	6,4	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-10	2,34	0,0120	Continuo	8,5	8,2	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-11	2,34	0,0120	Continuo	9,6	8,4	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-12	2,34	0,0120	Continuo	10,5	10,0	NaCl / 2451	25	19,5
CEE-13	2,34	0,0120	Continuo	11,0	11,1	NaCl / 2452	25	19,5
CEE-14	8,97	0,0460	Continuo	3,7	6,3	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-15	17,75	0,0910	Continuo	3,0	4,9	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-16	17,75	0,0910	Continuo	3,6	7,8	NaCl / 2450	25	19,5
CEE-17	17,75	0,0910	Continuo	3,0	4,8	Na ₂ SO ₄ / 3000	25	19,5
CEE-18	1,43	-	Discontinuo**	4,8	-	NaCl / 2450	25	53,9

j: densidad de corriente, pH_{ee}: valor de pH alcanzado en estado estacionario, T: temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud. ** Velocidad de adición de aluminio: 0,81 mg dm⁻³ min⁻¹.

Tabla 5.6. Planificación de experimentos de caracterización de especies de hidrólisis de aluminio generadas en el proceso químico.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm ⁻³	Modo de operación	pH inicial*	pH _{ee}	Medio soporte / mg dm ⁻³	T, °C	Caudal, dm ³ h ⁻¹
CEQ-1	4	Continuo	1,1	1,0	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-2	4	Continuo	9,6	5,2	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-3	4	Continuo	10,5	7,2	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-4	4	Continuo	10,6	8,2	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-5	4	Continuo	11,5	11,4	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-6	9	Continuo	10,5	5,2	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-7	9	Continuo	10,8	7,4	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-8	9	Continuo	10,4	5,2	Na ₂ SO ₄ / 3000	25	19,5
CEQ-9	15	Continuo	1,2	1,0	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-10	15	Continuo	10,7	4,8	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-11	15	Continuo	11,0	7,3	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-12	15	Continuo	11,1	8,2	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-13	15	Continuo	11,2	8,8	NaCl / 2451	25	19,5
CEQ-14	15	Continuo	11,3	10,4	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-15	30	Continuo	11,3	8,1	NaCl / 2451	25	19,5
CEQ-16	60	Continuo	11,5	5,0	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-17	60	Continuo	11,6	8,7	NaCl / 2450	25	19,5
CEQ-18	-	Discontinuo**	10,8	-	NaCl / 2450	25	53,9

pH_{ee}: valor de pH alcanzado en estado estacionario, T: temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud. ** Velocidad de adición de aluminio: 0,87 mg dm⁻³ min⁻¹.

5.1.3. Estudio del proceso de disolución química del aluminio en reactores electroquímicos

En las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se muestra la cantidad de aluminio que se disuelve con el tiempo en un sistema de reacción en discontinuo consistente en una placa de aluminio de 4 cm² de área que se sumerge en disoluciones que contienen cloruro o sulfato sódico. Dado que los órdenes de magnitud del proceso de disolución son muy diferentes, y con objeto de que se observen con claridad los cambios, se han agrupado series de experimentos en función de las concentraciones finales alcanzadas (y no de los pHs de consigna utilizados). Estas figuras muestran también la variación del pH con el tiempo en cada uno de los experimentos.

Se observa que en todos los casos existe una importante disolución química de aluminio, y que la evolución de la concentración frente a tiempo es prácticamente lineal, excepto para pH 13, para el que la concentración de aluminio aumentó hasta alcanzar un valor constante, debido a la completa disolución de la placa de aluminio. El valor de pH aumenta ligeramente en los experimentos llevados a cabo en condiciones de pH ácido, y disminuye en los

experimentos llevados a cabo a pHs alcalinos. El medio soporte parece no tener influencia en los resultados de disolución.

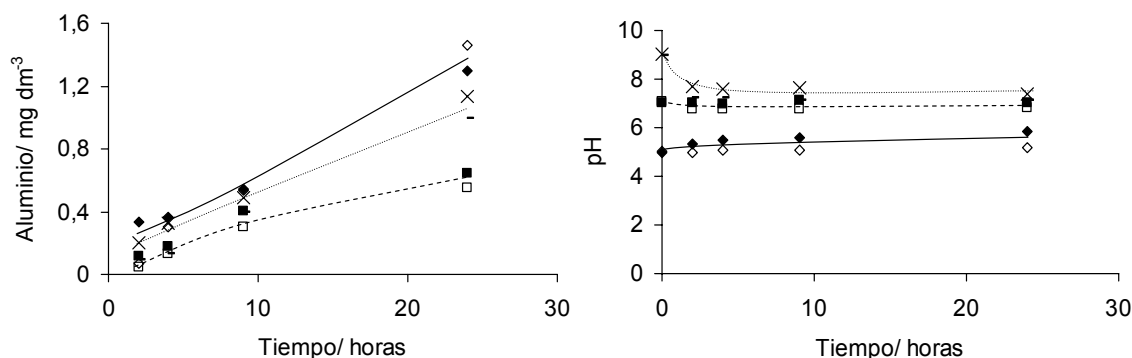


Figura 5.2. Concentración de aluminio disuelto y variación de pH obtenida en los experimentos llevados a cabo a valores de pH 5, 7 y 9. Temperatura: 25 °C; Electrolito soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl, ♦ pH: 5, ■ pH: 7, × pH: 9. Electrolito soporte: 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, ◇ pH: 5, □ pH: 7, - pH: 9.

En la Figura 5.5 se muestra la influencia del pH en la velocidad de disolución química de superficies de aluminio. Se observa la presencia de un mínimo para pHs cercanos a la neutralidad, y que la velocidad de disolución es varios órdenes de magnitud superior a pHs alcalinos. Durante la realización de los experimentos a pHs alcalinos se observó claramente la formación de burbujas emergiendo de la superficie de las placas. En principio, se podría asociar estas burbujas a la formación de hidrógeno por corrosión de la superficie del aluminio.

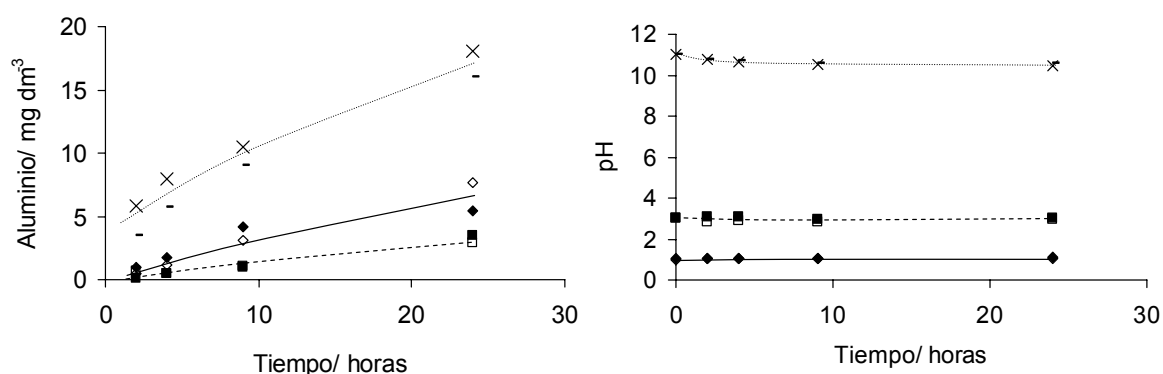


Figura 5.3. Concentración de aluminio disuelto y variación de pH obtenida en los experimentos llevados a cabo a valores de pH 1, 3 y 11. Temperatura: 25 °C; Electrolito soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl, ♦ pH: 1, ■ pH: 3, × pH: 11. Electrolito soporte: 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, ◇ pH: 1, □ pH: 3, - pH: 11.

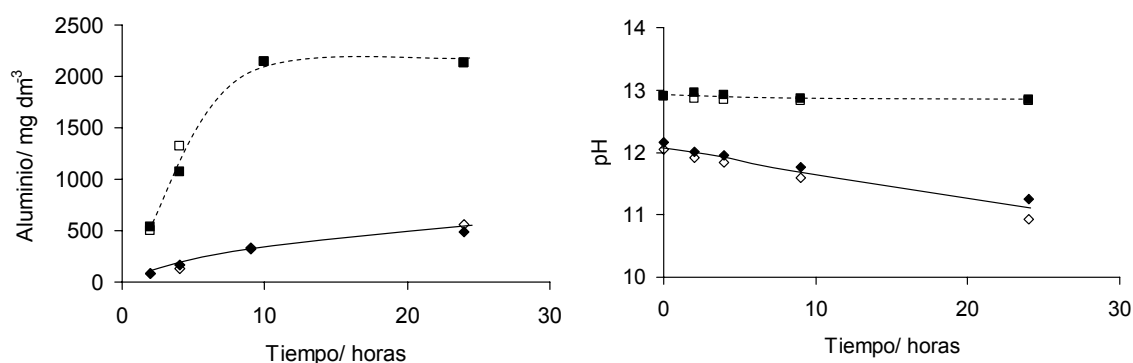


Figura 5.4. Concentración de aluminio disuelto y variación de pH obtenida en los experimentos llevados a cabo bajo condiciones alcalinas. Temperatura: 25 °C; Electrolito soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl, ♦ pH: 12, ■ pH: 13. Electrolito soporte: 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, ◇ pH: 12, □ pH: 13.

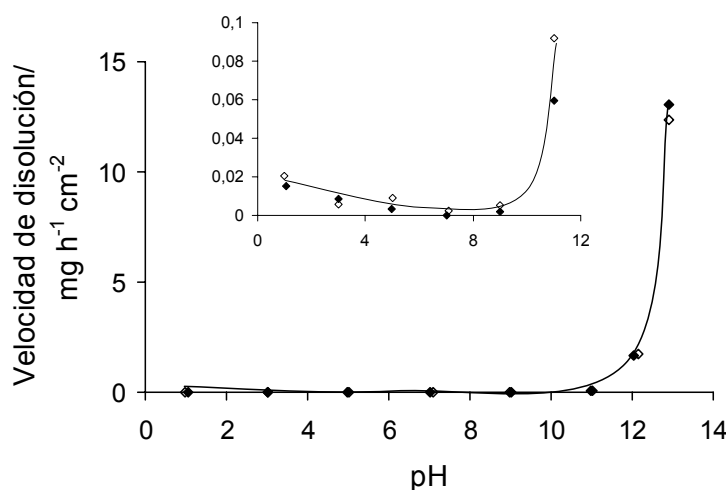


Figura 5.5. Velocidad de disolución de aluminio en función del pH. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: ♦ 2450 mg dm⁻³ NaCl; ◇ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄.

5.1.4. Estudio del proceso de disolución electroquímica de electrodos de aluminio en reactores electroquímicos

En este apartado se describe el proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio en condiciones similares a las que se utilizan en los procesos de electrocoagulación. Como se demostrará en los capítulos 5.2 a 5.4, los intervalos de aluminio requeridos en estos procesos son muy diferentes, y dependen, fundamentalmente, del tipo de especie contaminante que se pretenda separar. Por este motivo, el estudio se ha dividido en dos

partes, una en la que se estudia la liberación de pequeñas dosis de aluminio (intervalo 0-20 mg dm⁻³), y otra en la que se estudia la disolución de concentraciones superiores (hasta 120 mg dm⁻³).

i) Proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio en continuo para valores pequeños de carga eléctrica

La caracterización de un proceso continuo involucra conocer como cambian sus variables desde una situación inicial dada hasta el correspondiente estado estacionario (dinámica del proceso) y la determinación de cómo afectan las distintas variables operativas a los valores de estado estacionario de los parámetros de este proceso. En los siguientes subapartados se estudian diferenciadamente ambos comportamientos.

1) Comportamiento general en la electrodisolución de aluminio en continuo

La Figura 5.6 muestra las respuestas dinámicas (evolución de parámetros con el tiempo) de la concentración de aluminio, el pH y el voltaje de celda obtenidos en experimentos de electrodisolución en modo de operación continuo.

Se observa que la concentración de aluminio aumenta con el tiempo hasta llegar a un valor de estado estacionario. Asimismo, se observa que el pH aumenta y el potencial de celda disminuye, y que ambos parámetros también alcanzan un valor de estado estacionario.

El valor de estado estacionario alcanzado para la concentración de aluminio es superior al valor esperado si el proceso se considera puramente electroquímico. Así, para las condiciones de operación empleadas en los experimentos mostrados en la Figura 5.6, el valor esperado de aluminio electrodisuelto sería de 0,95 mg dm⁻³, si se considerara la liberación del aluminio por oxidación del ánodo debido exclusivamente a la intensidad de corriente que se hace circular por la celda. Por otra parte, el aumento de pH puede ser justificado en base a la generación de iones hidroxilo en el cátodo, como consecuencia de la reacción de evolución de hidrógeno. El descenso en el voltaje de la celda se justifica debido al aumento de la conductividad iónica de la disolución.

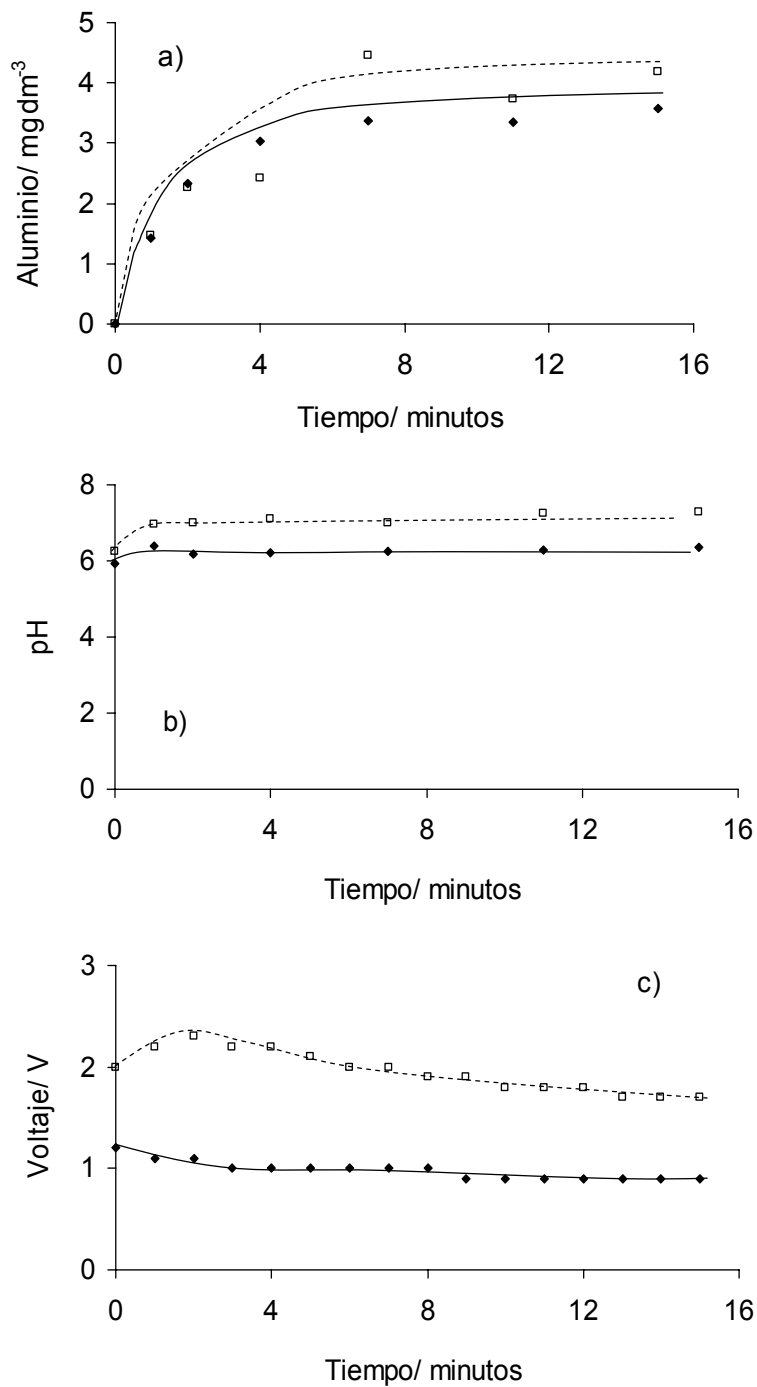


Figura 5.6. Perfiles de concentración de aluminio, pH, y voltaje con el tiempo obtenidos en experimentos en continuo de electrodisolución. Densidad de corriente $\sim 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 6,0$. Medio soporte: \blacklozenge $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$; \square $3000 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

II) Efecto de la composición del agua residual y de los parámetros operativos en la electrodisolución de electrodos de aluminio en continuo

La Figura 5.7 muestra la variación de la concentración de aluminio de estado estacionario electrogenerado con la carga eléctrica aplicada, comparada con los valores esperados si el proceso fuera puramente electroquímico (concentración calculada a partir de la ley de Faraday).

Como se puede ver, la concentración de aluminio aumenta linealmente con la carga eléctrica, y los valores experimentales son superiores a los valores teóricos calculados para un proceso puramente electroquímico.

En la Figura 5.8 se muestra la influencia del pH en la concentración de aluminio alcanzada en estado estacionario. Asimismo, se indica los valores teóricos de concentración de aluminio si el proceso fuera únicamente electroquímico. Se observa que los valores experimentales son mayores que los teóricos, y que las diferencias aumentan en medio fuertemente alcalino. La línea discontinua representa la cantidad de aluminio disuelto químicamente en las condiciones de pH medidas a la salida de la celda, sólo para medios fuertemente alcalinos se obtienen valores similares.

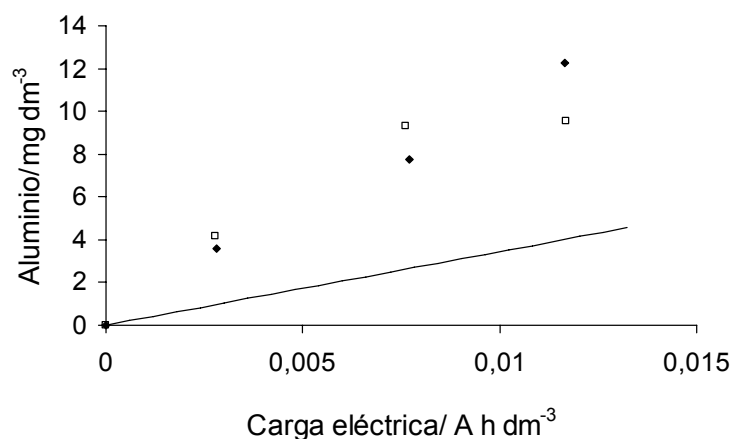


Figura 5.7. Variación de la concentración de aluminio de estado estacionario electrogenerado en el proceso electroquímico con la carga eléctrica aplicada. Temperatura: 25 °C; pH inicial: 6,0; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄. — (línea continua) Valores predichos por la Ley de Faraday.

La Figura 5.9 muestra la influencia de la salinidad y de la densidad de corriente eléctrica para una misma carga eléctrica aplicada. Se puede observar que dentro del intervalo de

conductividad estudiado (concentraciones de electrolito de 82 a 4900 mg dm⁻³ de NaCl y de 300 a 5000 mg dm⁻³ de Na₂SO₄), la cantidad de aluminio electrogenerado es prácticamente constante. Por otro lado, elevados valores de densidad de corriente conllevan una menor eficacia en el proceso de electrodisolución. Este hecho se puede explicar en términos de competición entre las reacciones de oxidación de aluminio y evolución de oxígeno en el ánodo. Para valores pequeños de densidad de corriente sólo tiene lugar la oxidación de aluminio, mientras que para valores elevados ambas reacciones compiten y, como consecuencia, disminuye la eficacia en la generación de aluminio.

Las diferencias observadas entre los valores experimentales y los esperados si el proceso fuera únicamente electroquímico se pueden explicar en base al proceso de disolución química de la superficie de los electrodos. En el estudio de disolución química se ha constatado que la disolución química de aluminio se puede favorecer en condiciones de pH ácido y alcalino, aunque la velocidad aumenta más significativamente en condiciones alcalinas. Las reacciones de oxidación y reducción electroquímicas del agua pueden modificar de forma importante el pH en la superficie del ánodo y del cátodo con respecto al pH de la celda. Esta circunstancia es especialmente importante en el cátodo, donde la única reacción electroquímica que tiene lugar es la reducción de agua y, por tanto, el pH puede convertirse en fuertemente alcalino. A priori, esto podría justificar la importante contribución de la disolución química a la cantidad total de aluminio disuelta.

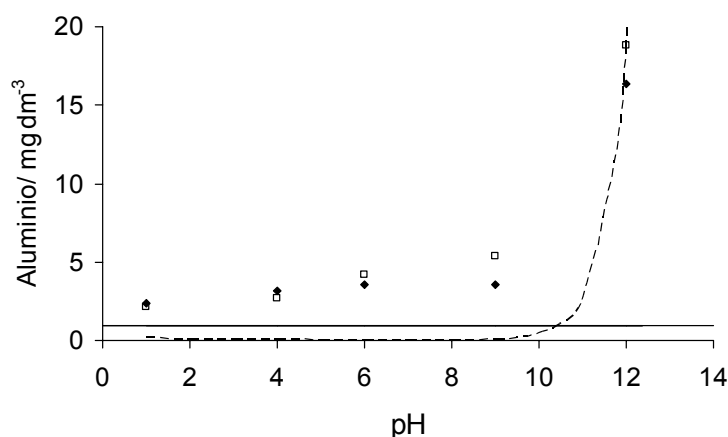


Figura 5.8. Influencia del pH en la concentración de aluminio de estado estacionario generado en el proceso electroquímico en continuo. Temperatura: 25 °C; Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. — (línea continua) Valores predichos por la Ley de Faraday, --- (línea discontinua) aluminio disuelto químicamente en las condiciones de pH de la celda. Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄.

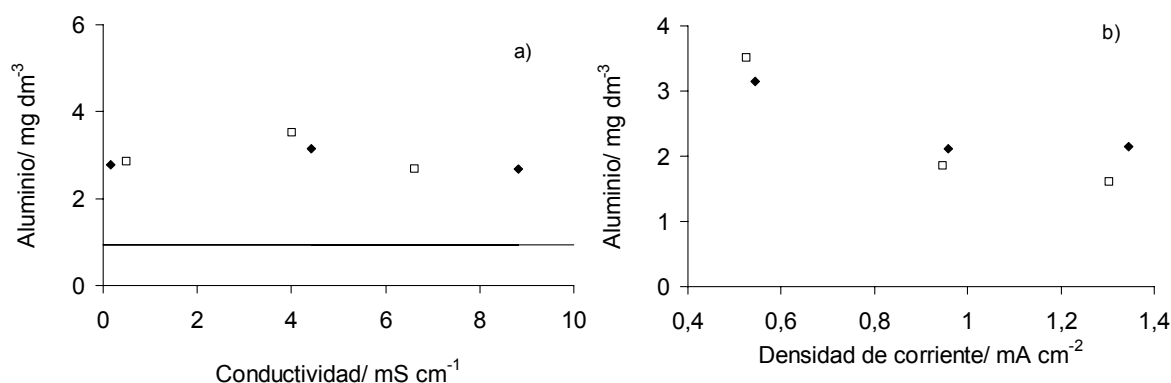


Figura 5.9. (a) Influencia de la salinidad en la cantidad de aluminio electrodisuelta. Temperatura: 25 °C; pH ~ 6,0; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻². — (línea continua) Valores predichos por la Ley de Faraday; Medio soporte: ◆ NaCl, □ Na₂SO₄. (b) Influencia de la densidad de corriente en la concentración de aluminio electrodisuelta empleando la misma carga eléctrica. Temperatura: 25 °C; pH inicial ~ 6,0; Carga eléctrica aplicada ~ 0,0028 A h dm⁻³. Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄.

ii) Proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio en continuo para elevados valores de carga eléctrica

La Figura 5.10 muestra la cantidad de aluminio electrodisuelta en el proceso de electrocoagulación en función de la carga eléctrica aplicada para elevados valores de este parámetro. Se observa un comportamiento similar al obtenido para valores de carga eléctrica inferiores, las concentraciones de aluminio generadas son mayores que los valores predichos por la ley de Faraday. No obstante, en este caso, las concentraciones de aluminio obtenidas son inferiores al 200 % de los valores teóricos, observándose por tanto un efecto menos acusado del proceso de disolución química frente al de disolución electroquímica. Asimismo, en la Figura 5.11 se muestra la concentración de aluminio generada en función del pH para un valor elevado de carga eléctrica. En el intervalo de pH estudiado, la cantidad de aluminio generada es independiente del pH. Del mismo modo, se observa que los valores obtenidos son superiores a los estimados teóricamente.

Los resultados en el caso de cargas eléctricas específicas elevadas (necesarias para generar concentraciones de aluminio más altas) se pueden justificar en base a los elevados potenciales de celda que se requieren. En estas circunstancias se generan una gran cantidad de iones hidroxilo, como consecuencia del proceso de reducción del agua que ocurre en el cátodo. Estas elevadas cantidades de iones hidroxilos y el flujo segregado (que

puede considerarse tiene lugar en la celda electroquímica), dan lugar a que el pH en las proximidades del cátodo, sea muy alcalino independientemente del pH de la celda. Este hecho, puede explicar que la contribución del proceso de disolución química sea constante para elevadas cargas eléctricas.

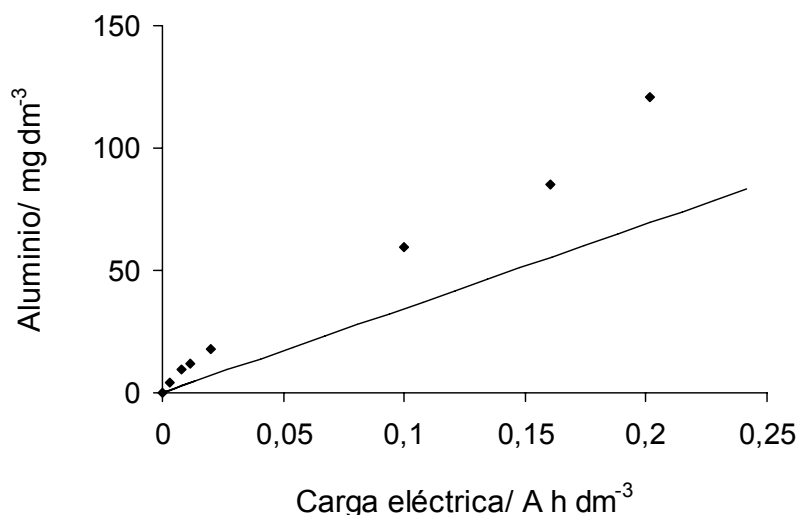


Figura 5.10. Concentraciones de aluminio alcanzadas en estado estacionario en el proceso de electrocoagulación con electrodos de aluminio, para valores elevados de carga eléctrica aplicada. Temperatura: 25°C; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; pH inicial ~ 6,0. ◆ Resultados experimentales. — (línea continua) Valores predichos por la Ley de Faraday.

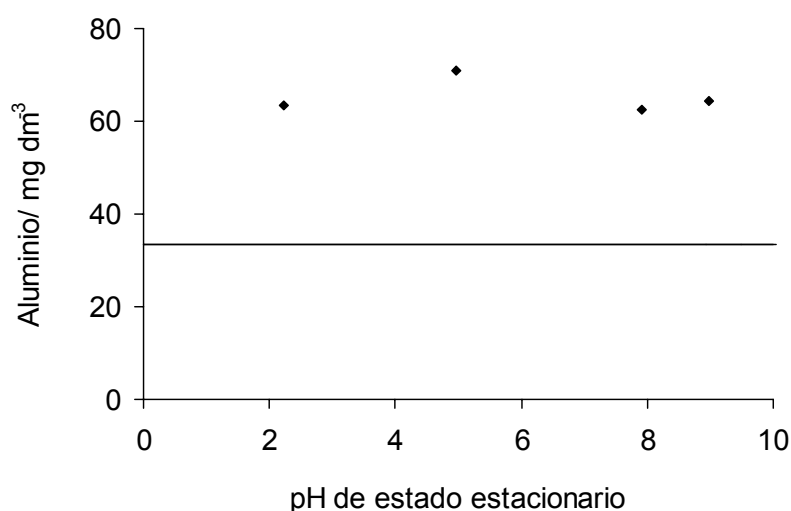


Figura 5.11. Cantidad de aluminio generada en el proceso continuo de electrocoagulación en función del pH. Temperatura: 25°C; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; Carga eléctrica aplicada ~ 0,10 A h dm⁻³. ◆ Resultados experimentales. — (línea continua) Valores predichos por la Ley de Faraday.

5.1.5. Caracterización de las especies de hidrólisis de aluminio generadas en los procesos de coagulación química y electroquímica

Dada la complejidad de la química del aluminio en disolución acuosa, en este apartado se ha realizado un estudio de las especies que se generan en la celda electroquímica y en el reactor de coagulación química, cuando se añade aluminio al sistema mediante ambos métodos, tanto en modo de operación continuo como discontinuo.

i) Dosificación química y electroquímica de aluminio en modo de operación discontinuo

Las figuras 5.12 y 5.13 muestran los cambios con el tiempo en la concentración total de aluminio, pH, potencial zeta y especiación de aluminio (monomérico, polimérico y precipitado) observados en un experimento electroquímico y un experimento químico, respectivamente.

Como se puede observar, la concentración total de aluminio aumenta casi linealmente con el tiempo, y en ambos casos, dosificación química y electroquímica, se alcanzan valores similares de este parámetro. Por el contrario, es importante señalar que a pesar de que el objetivo de los experimentos fue alcanzar valores similares de concentración de aluminio y pH simultáneamente, esta última circunstancia no fue posible en modo de operación discontinuo, debido a que los cambios en el pH son muy diferentes en las dos tecnologías de dosificación estudiadas. En la dosificación electroquímica, el pH aumenta con el tiempo, ya que este sistema de dosificación da lugar a la formación de hidróxido de aluminio como producto neto final (ecuaciones 5.1 a 5.3).

Por el contrario, el pH desciende con el tiempo durante la dosificación química como consecuencia de las propiedades ácidas de las disoluciones adicionadas (para obtener concentraciones similares de aluminio, se han usado disoluciones de AlCl_3 , ya que no fue posible alcanzar la concentración de aluminio dosificada electroquímicamente utilizando una disolución de hidróxido de aluminio, debido a su baja solubilidad). Después de varios ensayos preliminares, y con el objeto de maximizar el período en que coinciden los perfiles de pH de ambas tecnologías, se decidió alimentar una disolución de NaCl de pH cercano a 5 en el experimento electroquímico, y una disolución de pH superior a 10 en el experimento de dosificación química.

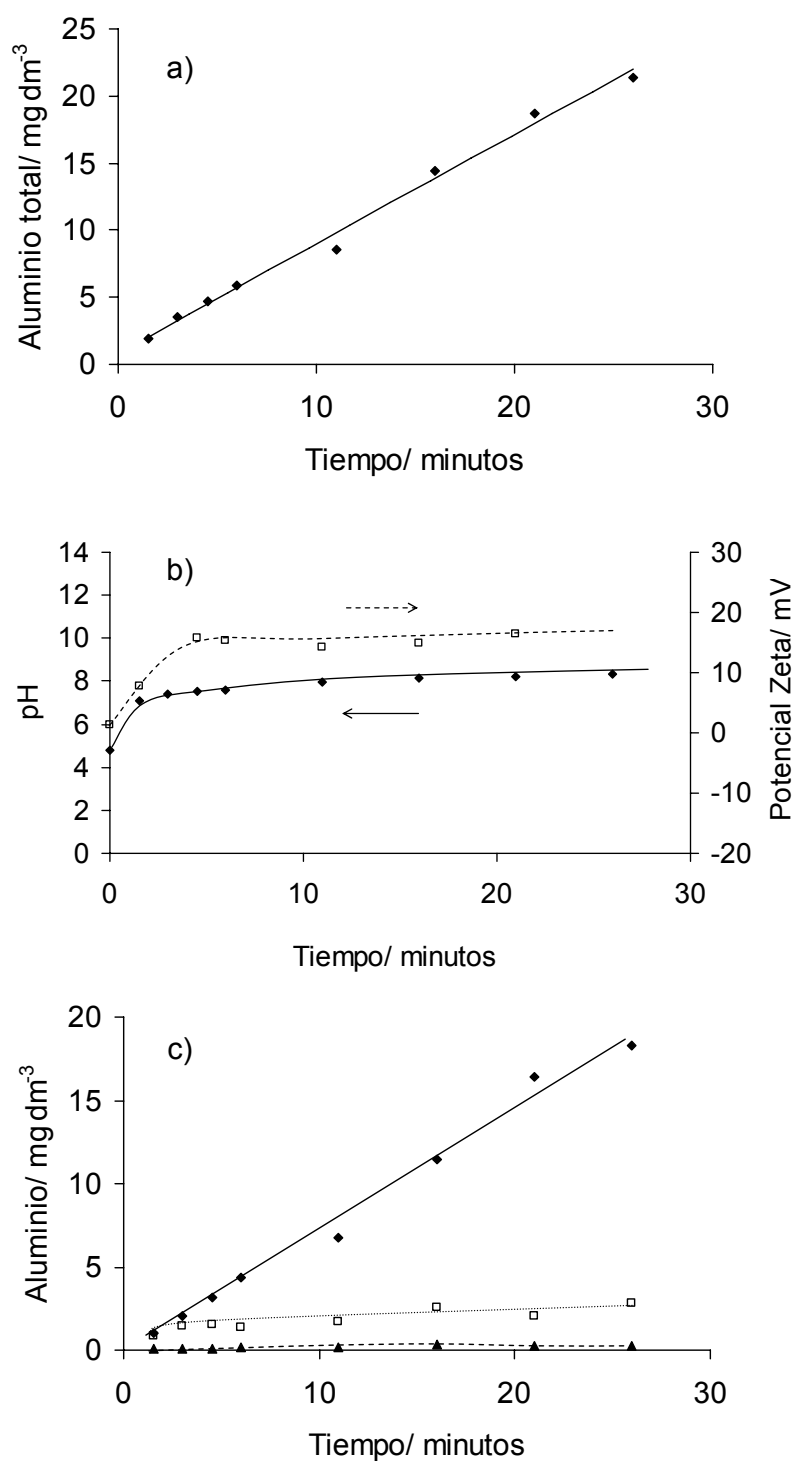


Figura 5.12. Cambios en la concentración total de aluminio, pH, potencial zeta y especies de aluminio (expresadas en concentración de aluminio) con el tiempo, observados en un experimento electroquímico discontinuo. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm^{-3} ; pH inicial: 4,8; Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Volumen: 2 dm^3 ; Caudal: 53,9 $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$. a) \blacklozenge Concentración total de aluminio. (b) \blacklozenge pH, \square Potencial zeta. (c) \square Iones de hidroxialuminio monoméricos, \blacktriangle Iones de hidroxialuminio poliméricos, \blacklozenge Precipitados de hidróxido de aluminio.

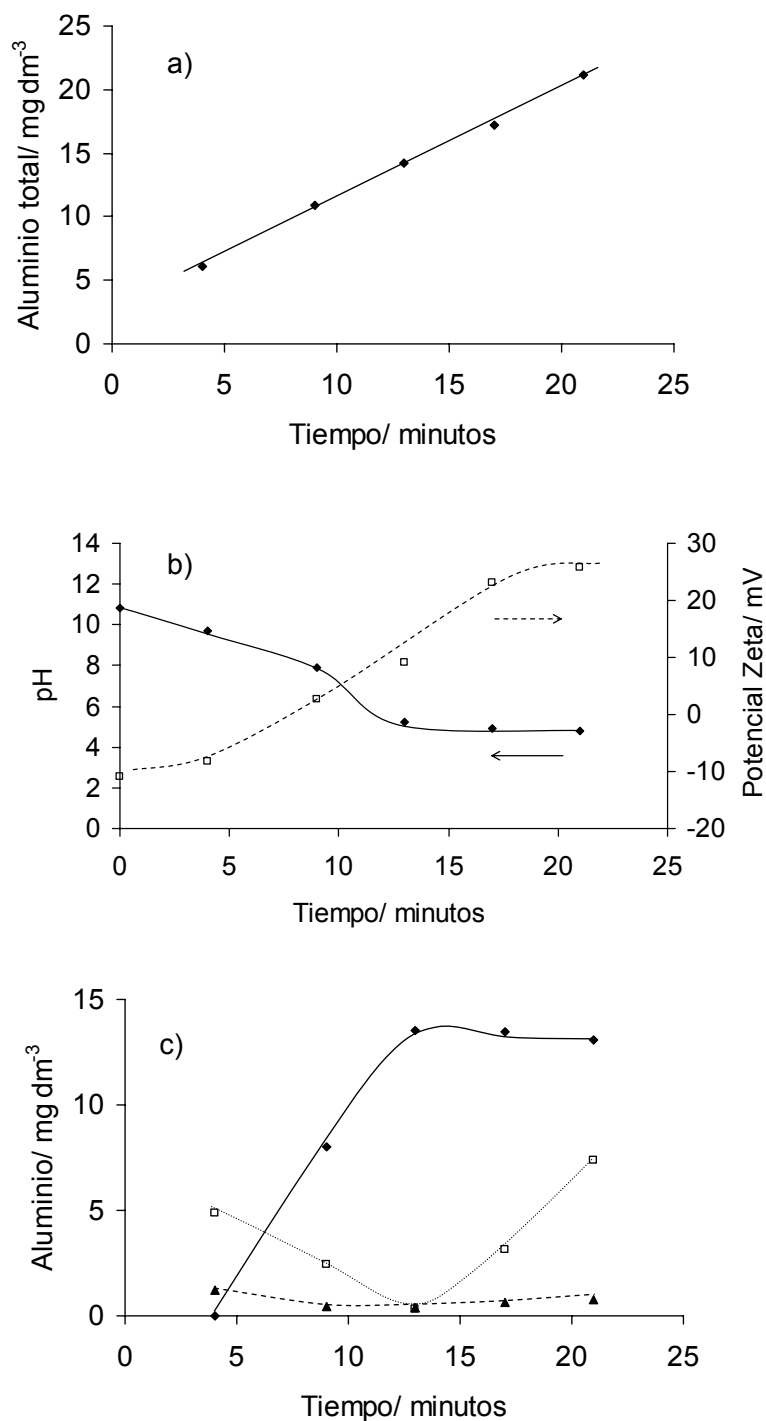


Figura 5.13. Cambios en la concentración total de aluminio, pH, potencial zeta y especies de aluminio (expresadas en concentración de aluminio) con el tiempo, observados en un experimento químico discontinuo. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm^{-3} ; pH inicial: 10,8; Volumen: 2 dm^3 ; Caudal: 53,9 $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$. a) ◆ Concentración total de aluminio. (b) ◆ pH, □ Potencial zeta. (c) □ Iones de hidroxialuminio monoméricos, ▲ Iones de hidroxialuminio poliméricos, ◆ Precipitados de hidróxido de aluminio.

Las figuras 5.12c y 5.13c muestran los cambios en la especiación de aluminio. Se puede observar que los cambios de pH influyen significativamente en la especiación, y que se obtienen resultados muy diferentes mediante ambos procesos. En el proceso electroquímico, el pH aumenta con la concentración de aluminio (Figura 5.12b), y estos mayores valores de pH dan lugar al incremento progresivo con el tiempo en la formación de aluminio precipitado (Figura 5.12c). La cantidad de especies monoméricas formadas es más bien pequeña y casi constante durante todo el experimento. Asimismo, la formación de especies poliméricas observada es prácticamente nula. En el caso del experimento químico, el pH inicial, próximo a 10, favorece la formación de especies solubles de aluminio. Así, se puede explicar la prevalencia de especies monoméricas bajo estas condiciones (Figura 5.13c). El subsiguiente descenso en el pH da lugar a la formación de precipitados, reduciendo la presencia de especies solubles monoméricas y poliméricas. Finalmente, el valor de pH se estabiliza por debajo de 5, produciendo la re-disolución parcial de precipitado, que alcanza una concentración constante para estas condiciones de pH, para formar especies poliméricas y, especialmente, monoméricas.

Esta explicación se valida con los cambios observados en el potencial zeta. Se puede observar que en el proceso electroquímico los valores de potencial zeta aumentan con el tiempo, para alcanzar un valor constante, siendo este parámetro positivo durante todo el experimento. Este hecho podría ser indicativo de la formación de partículas de precipitado cargadas positivamente, y de acuerdo con la bibliografía (Duan y Gregory, 2003), podría ser justificado en términos de la adsorción de hidroxocaciones monoméricas y poliméricas en la superficie de los precipitados, resultando precipitados cargados positivamente. En el caso del experimento químico los valores de potencial zeta aumentan, más progresivamente, de valores negativos a positivos. El potencial zeta de valor cero se alcanza para una un pH cercano a 8. Este comportamiento podría ser indicativo de la formación de partículas de precipitado que inicialmente se encuentran cargadas negativamente, debido a la adsorción de hidroxocaciones monoméricas, y después su carga cambia a positiva, debido a la adsorción de hidroxocaciones monoméricas.

ii) Dosificación química y electroquímica de aluminio en modo de operación continuo

Dado que la mayor parte de los experimentos de coagulación convencional y electroquímica de esta tesis han sido llevados a cabo en modo de operación continuo, la caracterización de las especies de aluminio generadas en este modo de operación ha sido

estudiada con mayor detalle. Como se comentó anteriormente, la caracterización de los procesos continuos se realiza en base al estudio del comportamiento dinámico y del correspondiente al estado estacionario.

1) Comportamiento general de la especiación de aluminio generada en los procesos de dosificación en continuo

Para caracterizar el comportamiento de un sistema continuo, es necesario estudiar tanto la respuesta dinámica (cambios en los parámetros desde el comienzo del experimento hasta que se alcanza estado estacionario) como los valores alcanzados en estado estacionario.

Para comparar la respuesta dinámica de los procesos de dosificación de aluminio vía química y electroquímica, se prepararon varios experimentos con el objeto de obtener concentraciones de aluminio y pH similares en estado estacionario mediante ambas tecnologías de dosificación. Como se ha discutido previamente, los cambios que experimenta el pH son diferentes en los dos tipos de procesos y, por tanto, para alcanzar valores de pH similares en estado estacionario, los pHs iniciales de las disoluciones tuvieron que ser diferentes en los estudios de dosificación química y electroquímica.

Las figuras 5.14 y 5.15 muestran las respuestas dinámicas típicas observadas durante dos experimentos de dosificación electroquímica y química en continuo, respectivamente. En los apartados a (de las figuras 5.14 y 5.15), se puede observar que en ambos casos la concentración total de aluminio aumenta para llegar a un valor de estado estacionario, y que el tiempo necesario para alcanzar este estado estacionario es más corto en el caso de dosificación química. Además, se puede observar que se obtienen cambios de pH similares a los obtenidos en los experimentos discontinuos: en el experimento electroquímico el pH aumenta con el tiempo de operación (Figura 5.14b), mientras que en el químico disminuye (Figura 5.15b). En este caso (experimentos continuos), los valores de pH alcanzan valores constantes que corresponden a sus valores de estado estacionario.

En las figuras 5.14b y 5.15b también se muestran las respuestas dinámicas de potencial zeta. Se puede observar que en ambos casos los valores de potencial zeta aumentan inicialmente para alcanzar un valor constante, que también es similar en los experimentos químico y electroquímico.

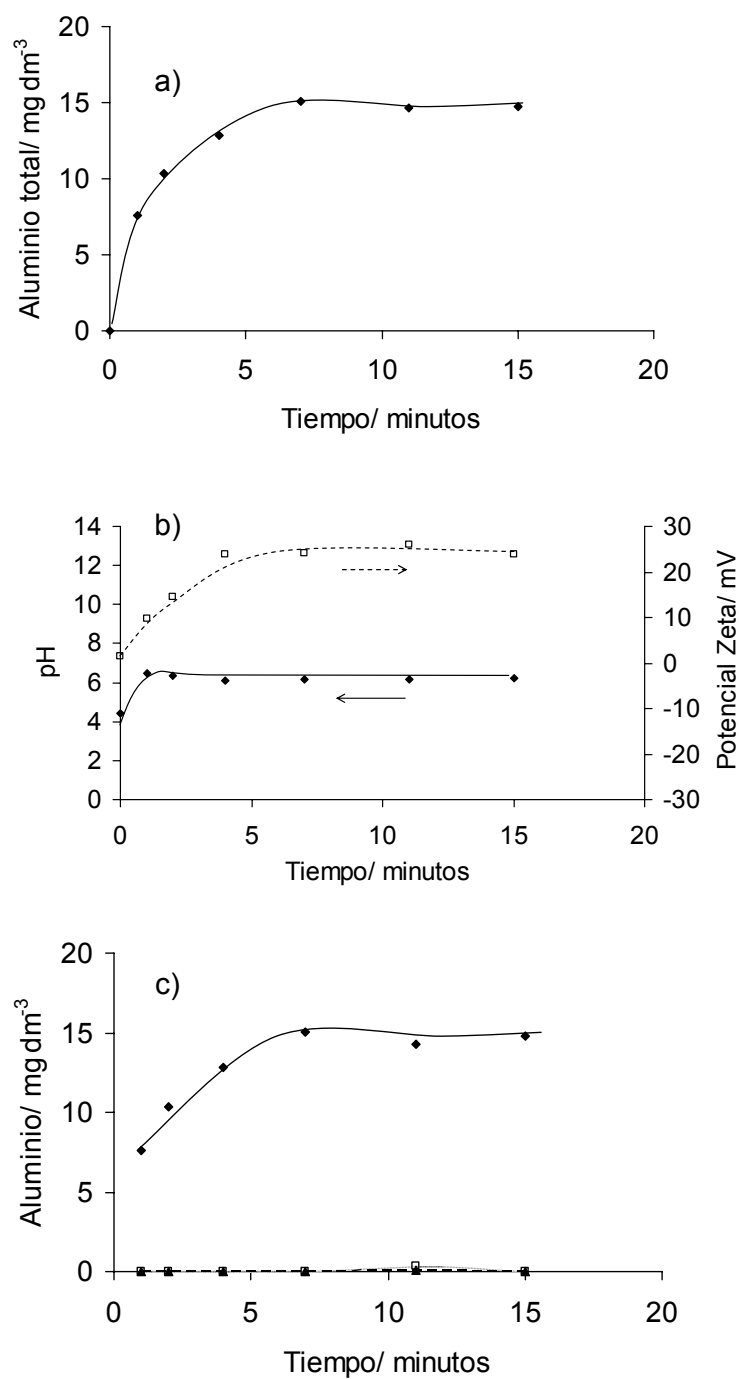


Figura 5.14. Respuestas dinámicas de concentración total de aluminio, pH, potencial zeta y especies de aluminio (expresadas en concentración de aluminio) observadas en un experimento típico electroquímico en continuo. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³; pH inicial: 4,4; Densidad de corriente: 2,3 mA cm⁻²; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. a) ◆ Concentración total de aluminio. (b) ◆ pH, □ Potencial zeta. (c) □ Iones de hidroxialuminio monoméricos, ▲ Iones de hidroxialuminio poliméricos, ◆ Precipitados de hidróxido de aluminio.

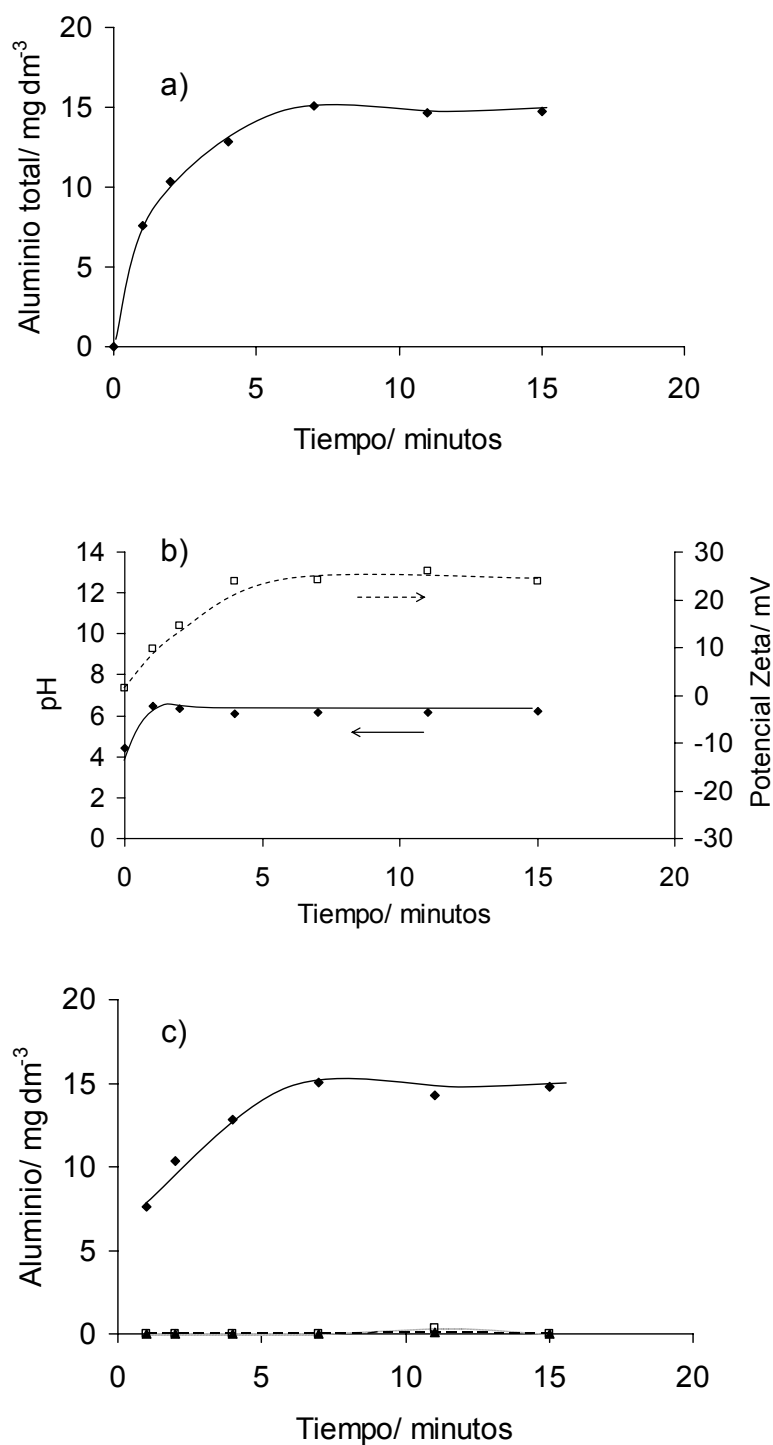


Figura 5.15. Respuestas dinámicas de concentración total de aluminio, pH, potencial zeta y especies de aluminio (expresadas en concentración de aluminio) observadas en un experimento químico en continuo típico. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm^{-3} ; pH inicial: 11,0; Caudal: 19,5 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$. a) \blacklozenge Concentración total de aluminio. (b) \blacklozenge pH, \square Potencial zeta. (c) \square Iones de hidroxialuminio monoméricos, \blacktriangle Iones de hidroxialuminio poliméricos, \blacklozenge Precipitados de hidróxido de aluminio.

Las figuras 5.14c y 5.15c muestran los cambios en la especiación de aluminio. En el proceso electroquímico (Figura 5.14c) se puede observar que prácticamente todo el aluminio adicionado forma precipitados, siendo despreciable la cantidad de especies monoméricas y poliméricas. En el proceso químico (Figura 5.15c) el valor inicial de pH (Figura 5.15b) da lugar a la formación de pequeñas cantidades de iones monoméricos y poliméricos, que desaparecen para formar precipitados con el subsiguiente descenso en el pH hacia su valor de estado estacionario. En ambos experimentos y en condiciones de estado estacionario se obtienen especies de aluminio hidrolizado similares. Este hecho sustenta que la especiación de aluminio es sólo función de la concentración de aluminio y del pH, y que la tecnología de dosificación de aluminio sólo influye en los valores de ambos parámetros, pero no directamente en la especiación.

II) Influencia de los parámetros de operación en la especiación de aluminio generada en los procesos de dosificación en continuo

La Figura 5.16 muestra la influencia de la concentración de aluminio en el tipo de especies formadas en el sistema para los dos modos de dosificación estudiados, químico y electroquímico, para valores de pH próximos a 7. Se puede observar que los precipitados de hidróxido de aluminio son las principales especies en ambos casos, alcanzándose concentraciones muy pequeñas de especies monoméricas y poliméricas, tanto en el método de dosificación químico como electroquímico. Las concentraciones de estas especies son significativamente inferiores en este último caso.

Por otro lado, en la Figura 5.17 se muestran los resultados obtenidos en experimentos llevados a cabo a pHs cercanos a 5, para distintas concentraciones de aluminio. En este intervalo de pH, la especiación es completamente diferente y se observa la coexistencia de especies monoméricas, poliméricas y precipitados. Para pequeñas dosis de aluminio, los compuestos monoméricos son las especies más importantes. La importancia de estas especies disminuye con el aumento en la concentración total de aluminio, y para altas concentraciones de aluminio, la proporción de especies poliméricas y precipitados aumenta significativamente. La especiación de aluminio obtenida es similar en ambas tecnologías de dosificación, y las pequeñas diferencias que se observan en los valores de pH de estado estacionario pueden explicar las diferencias observadas.

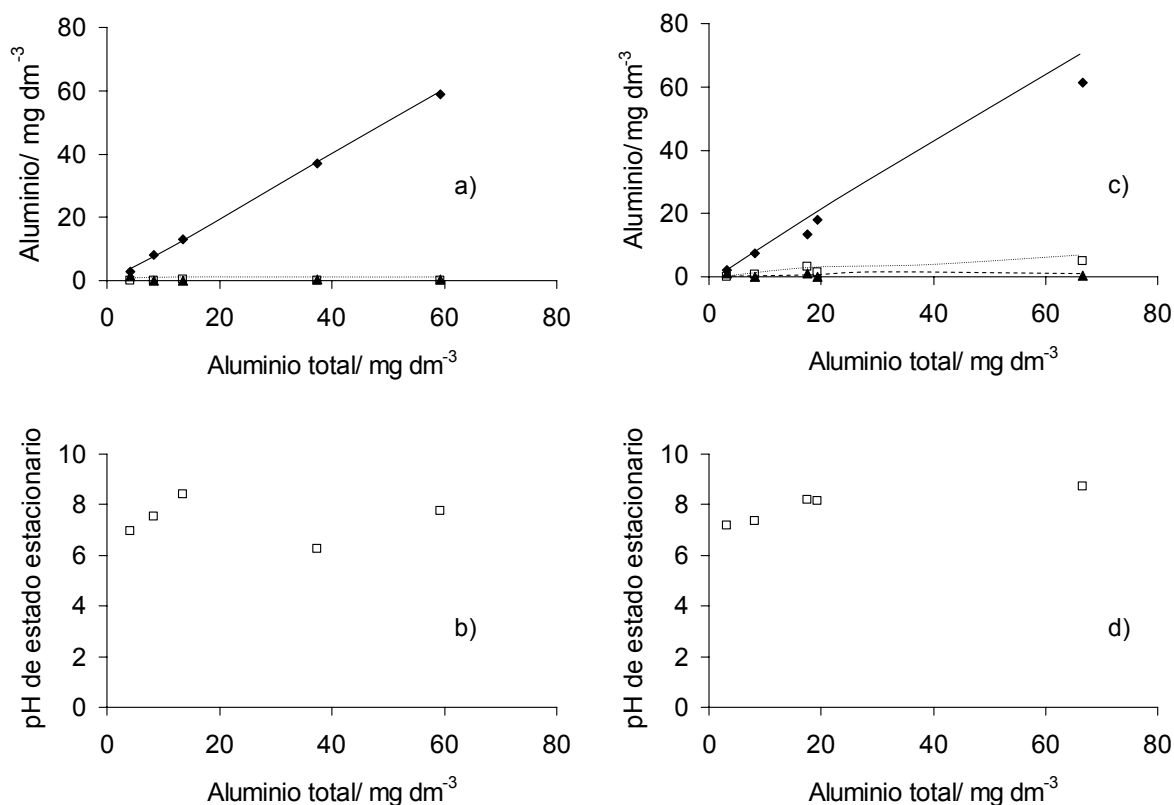


Figura 5.16. Influencia de la concentración de aluminio en las especies de hidrólisis de aluminio formadas en experimentos químicos y electroquímicos en continuo para valores de pH de estado estacionario cercanos a 7. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. Experimentos electroquímicos: a) Concentración de especies de aluminio formadas, b) pH alcanzado en estado estacionario. Experimentos químicos: c) Concentración de especies de aluminio formadas, d) pH alcanzado en estado estacionario. □ Iones de hidroxialuminio monoméricos, ▲ Iones de hidroxialuminio poliméricos, ◆ Precipitados de hidróxido de aluminio.

La Figura 5.18 muestra la influencia del pH en las especies de hidrólisis generadas en distintos experimentos continuos para valores de aluminio adicionado cercanos a 4 y 15 mg dm⁻³. Se puede observar que, como se propone en bibliografía (Duan y Gregory, 2003), en medio fuertemente ácido todo el aluminio adicionado al sistema es soluble, y las especies primarias son los cationes monoméricos, que coexisten con pequeñas proporciones de cationes poliméricos. Un aumento de pH da lugar a la formación de precipitados que coexisten con cationes poliméricos y monoméricos, siendo estos últimos las especies predominantes. Valores de pH cercanos a la neutralidad causan la precipitación de la mayor parte del aluminio presente en el sistema. La disolución de los precipitados tiene lugar para pHs entre 8 y 9 para formar especies poliméricas y, especialmente, aniones monoméricos. Para pHs fuertemente alcalinos, los aniones monoméricos son las especies predominantes,

mientras que no se observa formación de precipitados bajo estas condiciones de pH. No se observan diferencias significativas entre los experimentos de dosificación química y electroquímica cuando estos son llevados a cabo bajo las mismas condiciones experimentales (de pH y concentración de aluminio) en estado estacionario.

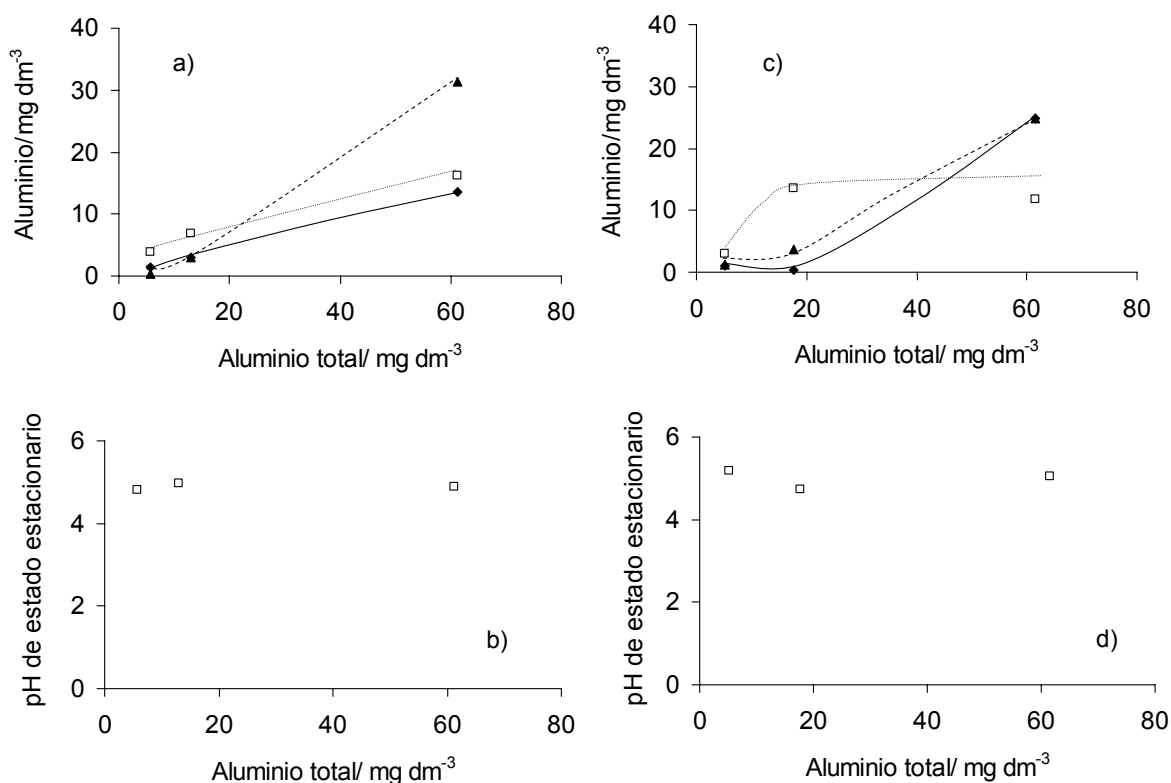


Figura 5.17. Concentración de especies de aluminio generadas en experimentos químicos y electroquímicos en continuo para pHs cercanos a 5. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. Experimentos electroquímicos: a) Concentración de especies de aluminio formadas, b) pH alcanzado en estado estacionario. Experimentos químicos: c) Concentración de especies de aluminio formadas, d) pH alcanzado en estado estacionario. □ Iones de hidroxialuminio monoméricos, ▲ Iones de hidroxialuminio poliméricos, ◆ Precipitados de hidróxido de aluminio.

Los valores de potencial zeta obtenidos en estos experimentos (químicos y electroquímicos) se muestran en la Figura 5.19. Se puede observar que valores de pH inferiores a 8,5 dan lugar a potenciales zeta positivos tanto en experimentos químicos como electroquímicos, mientras que valores superiores de pH implican potenciales zeta negativos. Esta observación está de acuerdo con la formación de precipitados cargados negativamente para pHs superiores a 8,5, debido a la adsorción de hidroxianiones presentes en la disolución (principalmente Al(OH)₄⁻) bajo estas condiciones de pH, mientras que valores de

pH inferiores dan lugar a la formación de partículas de precipitado cargados positivamente, debido a la adsorción de hidroxocaciones (monoméricos o poliméricos) presentes en la disolución.

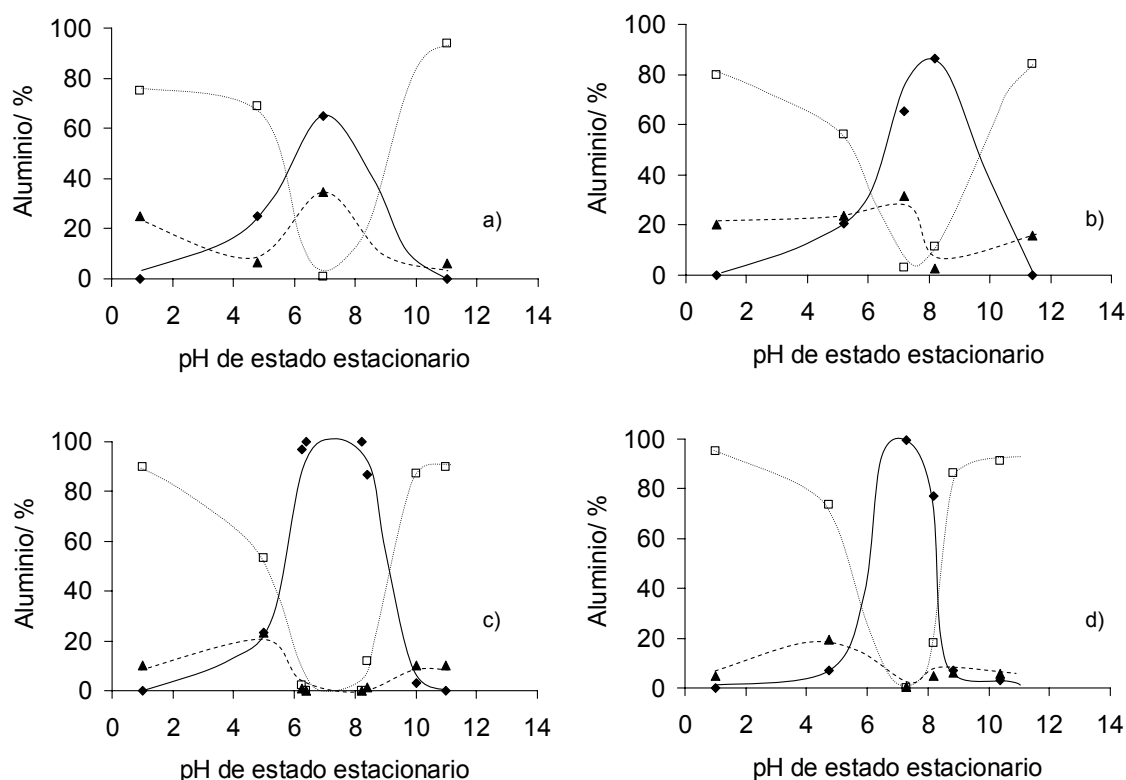


Figura 5.18. Influencia del pH en las especies de hidrólisis de aluminio formadas en experimentos químicos y electroquímicos en continuo. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. □ Iones de hidroxaluminio monoméricos, ▲ Iones de hidroxaluminio poliméricos, ◆ Precipitados de hidróxido de aluminio. a) Experimentos electroquímicos, concentración total de aluminio ~ 4 mg dm⁻³. b) Experimentos químicos, concentración total de aluminio ~ 4 mg dm⁻³. c) Experimentos electroquímicos, concentración total de aluminio ~ 15 mg dm⁻³. d) Experimentos químicos, concentración total de aluminio ~ 15 mg dm⁻³.

Por último, en la Figura 5.20 se muestra la influencia del tipo de electrolito para varios experimentos de dosificación química y electroquímica llevados a cabo para distintas concentraciones de aluminio, en medios cloruro y sulfato. Se puede observar que la presencia de iones sulfato favorece la formación de precipitados, generándose una menor proporción de especies poliméricas. Este comportamiento ha sido previamente propuesto en bibliografía (Duan y Gregory, 2003), y explicado en términos de mejora de la generación de precipitados amorfos de hidróxido de aluminio mediante iones sulfato. Además, en presencia de sales de polialuminio, los iones sulfato fomentan la agregación de las especies

hidrolizadas de aluminio dando lugar a la formación de especies poliméricas de mayor tamaño (Wang et al., 2002; Gao y Yue, 2005), que pueden ser atrapadas fácilmente en un precipitado en formación y, consecuentemente, ser cuantificadas como precipitados.

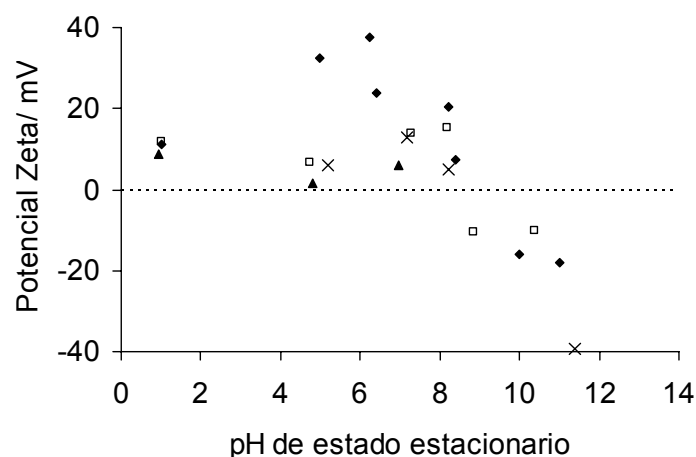


Figura 5.19. Potencial zeta obtenido en experimentos continuos, para concentraciones de aluminio cercanas a 4 y 15 mg dm⁻³. Temperatura: 25 °C; Medio soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. Experimentos electroquímicos: ▲ concentración total de aluminio ~ 4 mg dm⁻³, ◆ concentración total de aluminio ~ 15 mg dm⁻³. Experimentos químicos: × concentración total de aluminio ~ 4 mg dm⁻³, □ concentración total de aluminio ~ 15 mg dm⁻³.

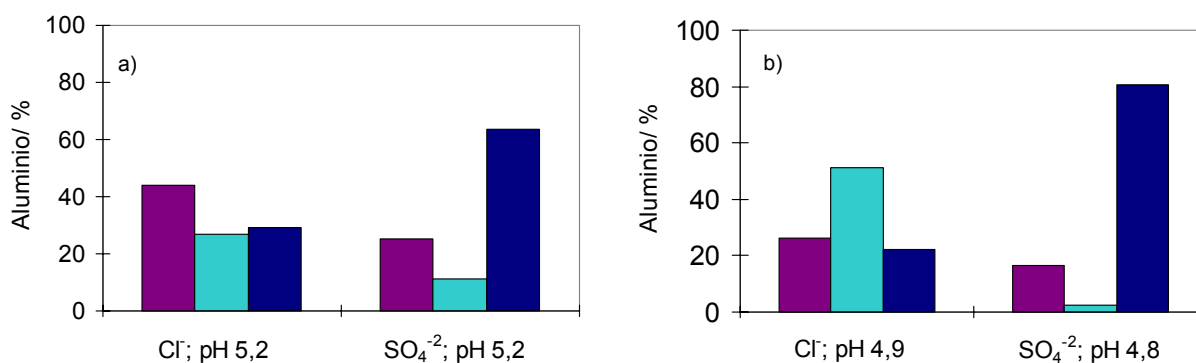
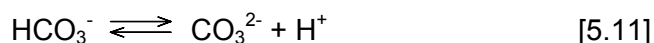
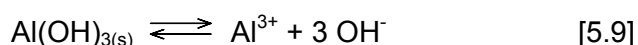
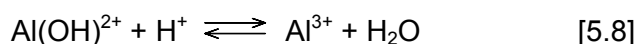
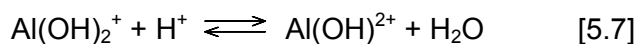
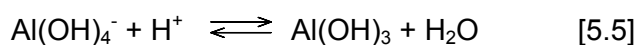


Figura 5.20. Influencia del tipo de electrolito en las especies de aluminio generadas en varios experimentos químicos y electroquímicos llevados a cabo en medios cloruro y sulfato. Medio soporte: 3000 mg dm⁻³ de electrolito; Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; pH de estado estacionario ~ 5. ■ Iones de hidroxialuminio monoméricos, ■ Iones de hidroxialuminio poliméricos, ■ Precipitados de hidróxido de aluminio. a) Experimentos químicos, concentración total de aluminio ~ 9 mg dm⁻³. b) Experimentos electroquímicos, concentración total de aluminio ~ 60 mg dm⁻³.

5.1.6. Modelación del proceso de electrodisolución de aluminio en el proceso continuo de electrocoagulación

Una vez estudiado el proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio, y caracterizada la especiación del aluminio, la siguiente etapa para la caracterización del proceso de electrodisolución es el planteamiento de un modelo matemático que reproduzca el proceso de electrodisolución de aluminio.

En la Figura 5.21 se resumen los principales procesos que tienen lugar en un sistema durante el tratamiento de un agua residual mediante electrocoagulación. En este esquema, se observa que el aluminio aportado al sistema proviene tanto de la disolución electroquímica del ánodo (por la aplicación de una corriente eléctrica) como de la disolución química de ambos electrodos. Una vez generado el aluminio en el medio, se formarán distintas especies (en función, principalmente, de la concentración total de aluminio y del pH), y estas especies serán las responsables de la desestabilización de los contaminantes, mediante distintos mecanismos de coagulación. Las ecuaciones 5.5 a 5.9 resumen la formación de especies monoméricas de aluminio. Además, es necesario considerar el equilibrio carbonato/bicarbonato (ecuaciones 5.10 a 5.11) y la autoprotólisis del agua (ecuación 5.12), debido a la influencia de éstas en el valor de pH. A pesar que, según los resultados mostrados en el subapartado anterior, se forman pequeñas cantidades de especies poliméricas de hidroxaluminio en el sistema, el modelo no considera la generación de estas especies. Las constantes de formación de estas especies están escasamente definidas en bibliografía, e incluso pueden encontrarse datos contradictorios de las mismas.



El otro punto importante en el modelo es el enfoque fluidodinámico. Como se ha mostrado previamente, el pH tiene una fuerte influencia en el proceso de disolución química,

y el valor de la velocidad de disolución se puede incrementar en varios órdenes de magnitud en pH alcalino. En una celda electroquímica existe un perfil de pH entre ánodo y cátodo. En el ánodo, la reacción de oxidación de agua (evolución de oxígeno) genera una elevada concentración de protones y por tanto un pH más bajo sobre su superficie. En el cátodo, el proceso de reducción de agua resulta en la formación de iones hidroxilo y, como consecuencia, en un mayor pH en sus proximidades. Así, se espera la existencia de un marcado perfil de pH, y el pH global de la celda no es un buen valor para determinar la velocidad de disolución química, ya que éste debe diferir considerablemente de los valores reales en la superficie de los electrodos.

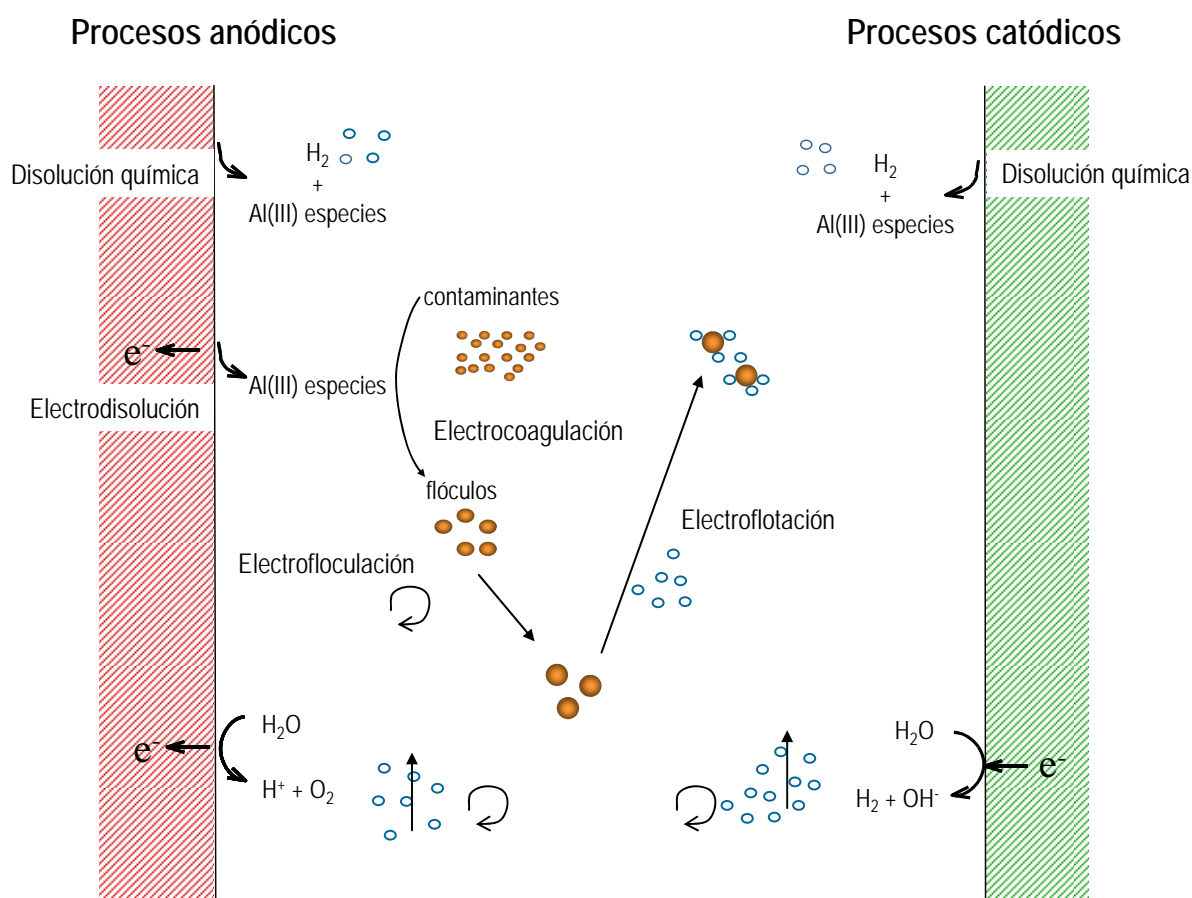


Figura 5.21. Principales etapas que ocurren en la celda electroquímica en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo.

Para tener esta circunstancia en cuenta, el modelo fluidodinámico debe considerar este perfil de pH. Una descripción exhaustiva de la disolución electroquímica de electrodos de aluminio (en la que se calcule el perfil concentración de cada compuesto en la celda electroquímica) es extremadamente complicada, dado que ello conllevaría la resolución de un sistema matemático compuesto por varias ecuaciones en derivadas parciales. La complejidad de esta situación se debe a que la concentración de cada compuesto depende

del tiempo y de la distancia a la superficie del electrodo. Un sistema con estas características no sería de ayuda debido a su alto grado de complejidad y, por tanto, en un intento de desarrollar un modelo útil, es necesario plantear una serie de suposiciones con objeto de simplificar el modelo. Las suposiciones que se van a plantear han sido previamente propuestas en otros trabajos publicados por nuestro grupo (Cañizares et al., 2004a; Cañizares et al., 2004b) y éstas han ayudado a representar de forma satisfactoria procesos de oxidación electroquímica de aguas residuales (Cañizares et al., 2004c).

La primera suposición se refiere al nivel de descripción del proceso. La dependencia con respecto a la posición del modelo puede ser simplificada dividiendo la celda electroquímica en tres zonas: dos zonas (zonas electroquímicas) contiguas a los electrodos (ánodo y cátodo) y la tercera zona correspondiente al resto de la celda (zona química). En estas tres zonas la concentración de cada compuesto se considera constante con la posición, y dependiente solamente del tiempo. Esta suposición es válida si el tiempo de residencia en la celda es pequeño, dado que en este caso se puede asumir que los perfiles de concentración en la dirección del flujo son insignificantes. La concentración de cada compuesto en la zona química se toma como el valor medido experimentalmente. En la zona electroquímica se asume que la concentración toma un valor que está entre la concentración en la superficie del electrodo y la concentración en la zona química. Por tanto, la celda electroquímica se modela como una combinación de tres reactores agitados interconectados, como se muestra en la Figura 5.22. Esta aproximación de flujo altamente segregado ha sido confirmada en bibliografía (Marshall y Jansson, 1980) utilizando técnicas de marcado de pulsos en celdas de flujo de canal.

El volumen de cada zona se puede calcular de manera sencilla (Cañizares et al., 2002; Cañizares et al., 2003) si se asume que el espesor de la zona electroquímica es equivalente a la capa de difusión de Nernst (δ). Esta suposición es aceptable ya que la oxidación directa y la mayoría de los procesos de oxidación mediada (con altas velocidades de reacción) ocurren en esta zona. El espesor de esta zona se puede evaluar en función del coeficiente de transferencia de materia (k) y la difusividad (D) mediante la ecuación 5.13.

$$\delta = \frac{D}{k} \quad [5.13]$$

El área de los electrodos es conocida y, por tanto, se puede calcular de forma sencilla el volumen de cada zona electroquímica (V_a y V_c , m^3) multiplicando el área por el espesor, $\delta(m)$. El volumen del sistema restante corresponde al volumen de la zona química (V_q , m^3).

Los procesos de transferencia de materia entre las zonas química y electroquímica se cuantifican asumiendo que la velocidad de intercambio local es proporcional a la diferencia de concentraciones entre las dos zonas. La velocidad de transferencia de materia r_i (mol s^{-1}) de componente i entre cada una de las zonas electroquímicas y la zona química se puede calcular de la ecuación 5.14, donde $[S_i]^*$ y $[S_i]$ son las concentraciones (mol m^{-3}) de componente i en las zonas electroquímica y química respectivamente, k (m s^{-1}) es el coeficiente de transferencia de materia y A (m^2) es el área interfacial específica entre las zonas electroquímica y química. Se puede asumir que el coeficiente de transferencia de materia (k) sólo es dependiente de las condiciones de caudal, ya que las concentraciones de compuesto son pequeñas.

$$r_i = k \cdot A \left([S_i]^* - [S_i] \right) \quad [5.14]$$

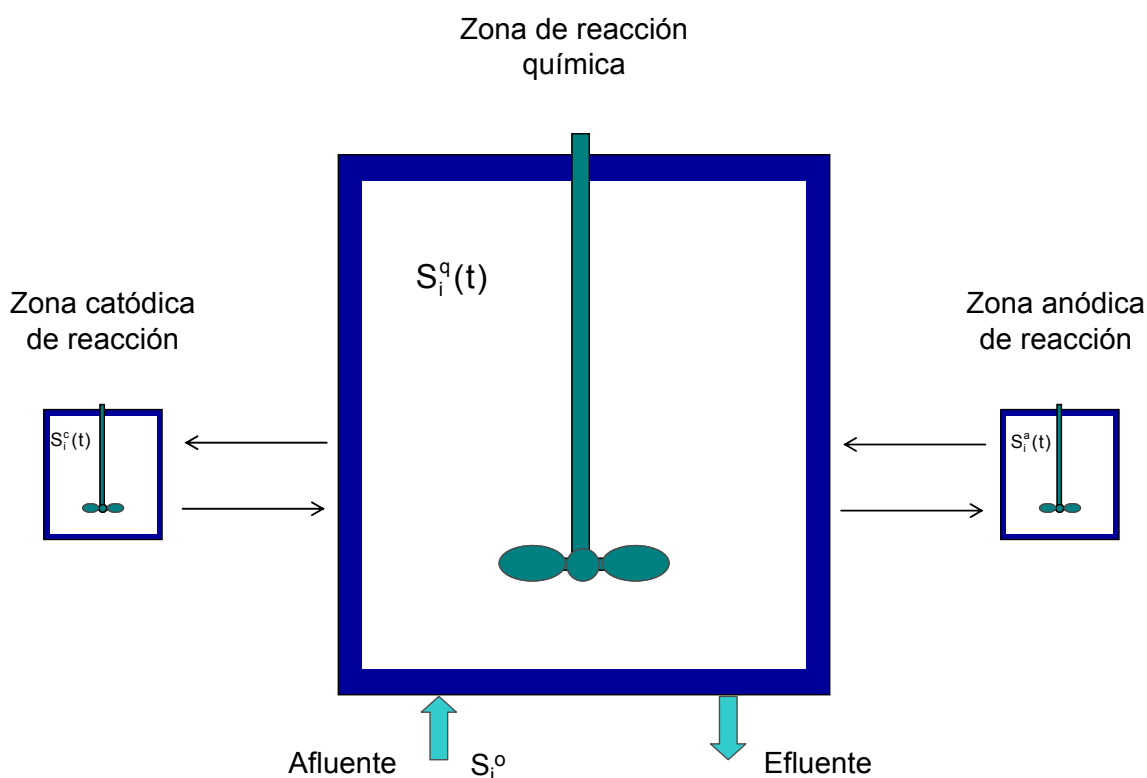


Figura 5.22. Esquema de la celda electroquímica considerada en el modelo como la combinación de tres reactores agitados interconectados.

La suposición de dividir la celda electroquímica en varias zonas permite la simplificación de la complejidad matemática del modelo. De ese modo, el sistema complejo de ecuaciones en derivadas parciales (obtenido del balance de materia en un sistema no simplificado) se

reduce a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, más sencillo de resolver (ecuaciones 5.15 a 5.17).

$$v_a \cdot \frac{d[S_i]_a}{dt} = kA([S_i]_q - [S_i]_a) + r_{\text{elec},i,a} + r_{\text{quim},a} \quad [5.15]$$

$$v_c \cdot \frac{d[S_i]_c}{dt} = kA([S_i]_q - [S_i]_c) + r_{\text{elec},i,c} + r_{\text{quim},c} \quad [5.16]$$

$$v_q \cdot \frac{d[S_i]_q}{dt} = q([S_i]_0 - [S_i]_q) + kA([S_i]_a - [S_i]_q) + kA([S_i]_c - [S_i]_q) \quad [5.17]$$

Donde q es el caudal de agua que entra a la celda electroquímica ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), y $[S_i]_0$ la concentración inicial de componente i en la corriente de entrada. $[S_i]_a$, $[S_i]_c$ y $[S_i]_q$ son las concentraciones (mol m^{-3}) de componente i en las zonas electroquímicas (anódica y catódica) y química, respectivamente.

La ecuación cinética de los procesos electroquímicos, limitados por la intensidad de corriente aplicada (I), viene dada por la ecuación 5.18, donde F es la constante de Faraday.

$$r_{\text{elec},i} = \frac{I}{F} \quad [5.18]$$

Se asume que en el cátodo la única reacción electroquímica que se desarrolla es la evolución de hidrógeno. Así, la ecuación 5.18 se puede utilizar para representar este proceso. En el ánodo compiten las reacciones electroquímicas de oxidación de aluminio y la evolución de oxígeno. Para modelar esta circunstancia, se puede asumir que la fracción de corriente empleada para oxidar cada uno de estos compuestos está directamente relacionada con el sobrepotencial de los dos compuestos (η_{Al} y η_{O_2}). Esta aproximación ha sido satisfactoriamente utilizada en bibliografía en trabajos previos de nuestro grupo (Cañizares et al., 2004a; Cañizares et al., 2004b; Cañizares et al., 2004c).

$$r_{\text{elec},i} = \frac{I}{F} \frac{\eta_i}{\sum_j \eta_j} \quad [5.19]$$

Para obtener la velocidad de disolución química de los electrodos (ánodo y cátodo) ($r_{quim.a}$ y $r_{quim.c}$, mol s^{-1}) que aparece en ambas ecuaciones (ec. 5.15 y 5.16), los datos experimentales (de velocidad de disolución química de electrodos de aluminio en función del pH) mostrados en la Figura 5.3 han sido ajustados a una ecuación empírica.

El método de Euler ha sido empleado en la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales. El aluminio procedente de la disolución de los electrodos puede encontrarse en forma de diferentes especies, en función del pH del medio. La concentración de cada una de estas especies depende de la concentración de aluminio total disuelto y del pH, y esto hace que el sistema sea complejo desde el punto de vista matemático y, como consecuencia, difícil de resolver. Para simplificar los cálculos, las ecuaciones 5.15 a 5.17 se aplicaron solamente a una única especie de aluminio (el aluminio disuelto total, *ADT*), y a los iones hidroxilos y protones. Para cada intervalo de tiempo (del método de resolución de ecuaciones diferenciales de Euler), las distintas especies de aluminio y la concentración resultante de hidroxilos y protones en cada zona fue recalculada empleando una aproximación de pseudoequilibrio. Para ello, fueron considerados en cada zona (anódica, catódica y química) las ecuaciones de equilibrio (5.20 a 5.27), y los balances de carga (5.28), de aluminio (5.29) y de carbono inorgánico (5.30), y se aplicó un procedimiento iterativo no lineal (basado en el método de optimización) para satisfacer simultáneamente todas las constantes de equilibrio. En estas ecuaciones (5.20 a 5.30), el subíndice *z* indica cada una de las tres zonas en que está dividida la celda electroquímica (anódica, catódica y química).

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_z \cdot [\text{H}^+]_z}{[\text{Al}(\text{OH})_3]_z} = 10^{-5,6} \quad [5.20]$$

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]_z \cdot [\text{H}^+]_z}{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]_z} = 10^{-6,7} \quad [5.21]$$

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]_z \cdot [\text{H}^+]_z}{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]_z} = 10^{-5,6} \quad [5.22]$$

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]_z \cdot [\text{H}^+]_z}{[\text{Al}^{3+}]_z} = 10^{-4,95} \quad [5.23]$$

$$[\text{Al}^{3+}]_z \cdot [\text{OH}^-]_z^3 = 10^{-31,5} \quad [5.24]$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_z \cdot [\text{H}^+]_z}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_z} = 10^{-6,37} \quad [5.25]$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_z \cdot [\text{H}^+]_z}{[\text{HCO}_3^-]_z} = 10^{-10,25} \quad [5.26]$$

$$[\text{H}^+]_z \cdot [\text{OH}^-]_z = 10^{-14,0} \quad [5.27]$$

$$\sum_{\text{especies aniónicas}} n \cdot [\text{A}^{n-}]_z - \sum_{\text{especies catiónicas}} m \cdot [\text{B}^{m+}]_z = 0 \quad [5.28]$$

$$[\text{ADT}]_z = [\text{Al}^{3+}]_z + [\text{AlOH}^{2+}]_z + [\text{Al}(\text{OH})_2^+]_z + [\text{Al}(\text{OH})_3]_z + [\text{Al}(\text{OH})_3]_{\text{sol},z} + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]_z \quad [5.29]$$

$$[\text{Cl}]_z = [\text{H}_2\text{CO}_3]_z + [\text{HCO}_3^-]_z + [\text{CO}_3^{2-}]_z \quad [5.30]$$

La Figura 5.23 muestra la variación, con el tiempo, del pH y la concentración de aluminio calculada mediante el modelo propuesto y, comparada con los valores obtenidos experimentalmente en tres experimentos diferentes. Se puede observar que el modelo ajusta satisfactoriamente los datos experimentales, con errores medios inferiores al 5 % para la reproducibilidad del pH e inferiores al 10 % para la reproducibilidad de la concentración de aluminio.

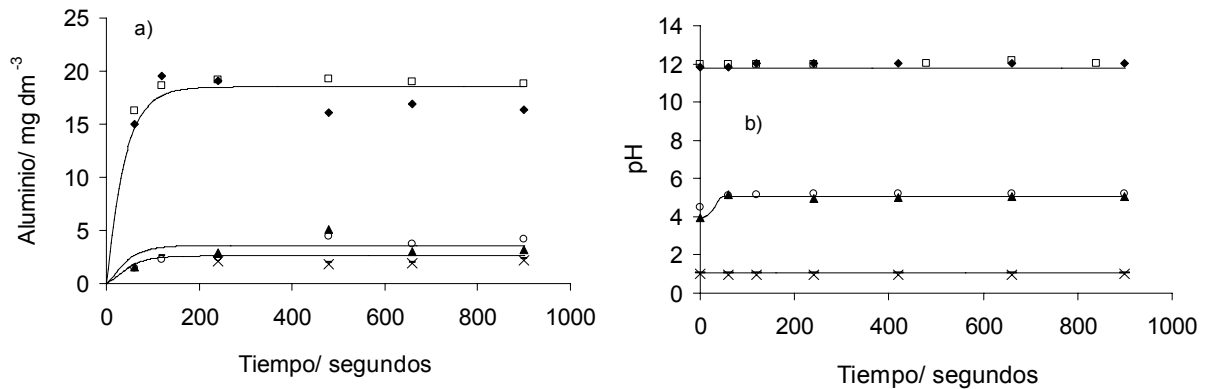


Figura 5.23. Variación de aluminio y pH experimentales y modelados con el tiempo para tres experimentos a distintos pH iniciales. Temperatura: 25°C; Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. ♦ 2450 mg dm⁻³ NaCl, pH inicial ~ 11,0; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, pH inicial ~ 11,0; ▲ 2450 mg dm⁻³ NaCl, pH inicial ~ 4,0; ○ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, pH inicial ~ 4,0; - 2450 mg dm⁻³ NaCl, pH inicial ~ 1,0; × 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, pH inicial ~ 1,0. — (línea continua) Resultados obtenidos del modelo.

Las figuras 5.24 y 5.25 muestran los valores de estado estacionario de aluminio y de pH en función del pH inicial de la disolución y de la carga eléctrica aplicada (para un valor constante de caudal), comparados con los valores obtenidos mediante el modelo.

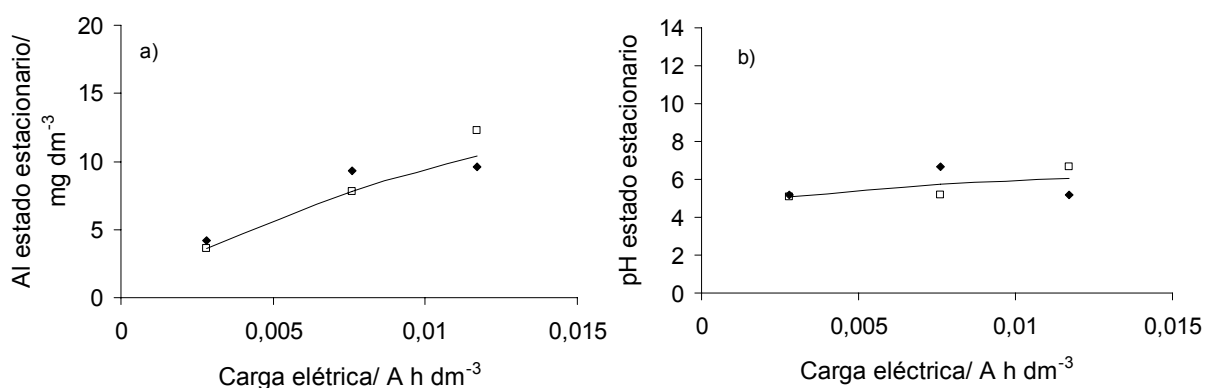


Figura 5.24. Influencia de la carga eléctrica aplicada. Valores de estado estacionario de aluminio y pH experimentales y modelados. Temperatura: 25°C; pH ~ 6,0; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl, □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄. — (línea continua) Resultados obtenidos del modelo.

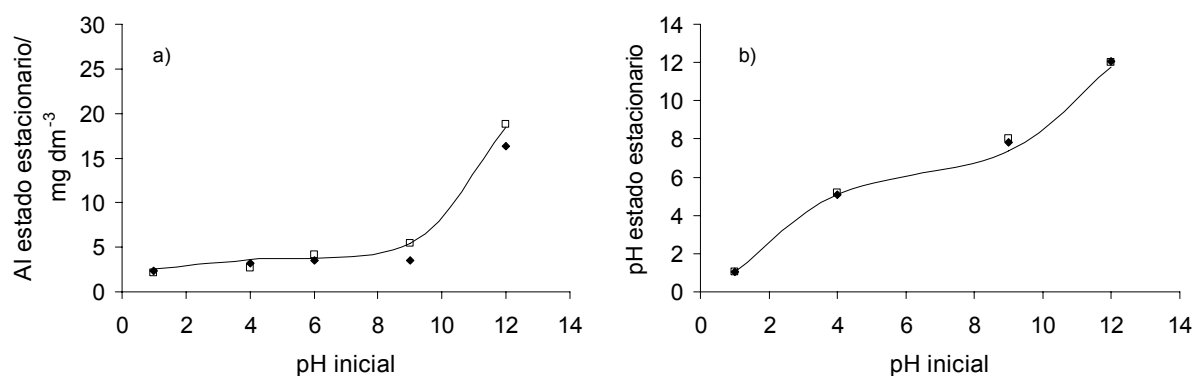


Figura 5.25. Influencia del pH de la disolución. Valores de estado estacionario de aluminio y pH experimentales y modelados. Temperatura: 25°C; Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl, □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄. — (línea continua) Resultados obtenidos del modelo.

Se puede observar la buena reproducibilidad de los resultados experimentales tanto para el pH como para la concentración de aluminio, con coeficientes medios de regresión (r^2) de 0,96 y 0,98 para aluminio y pH, respectivamente (Figura 5.26). Estos buenos resultados validan las suposiciones en que se basa el modelo.

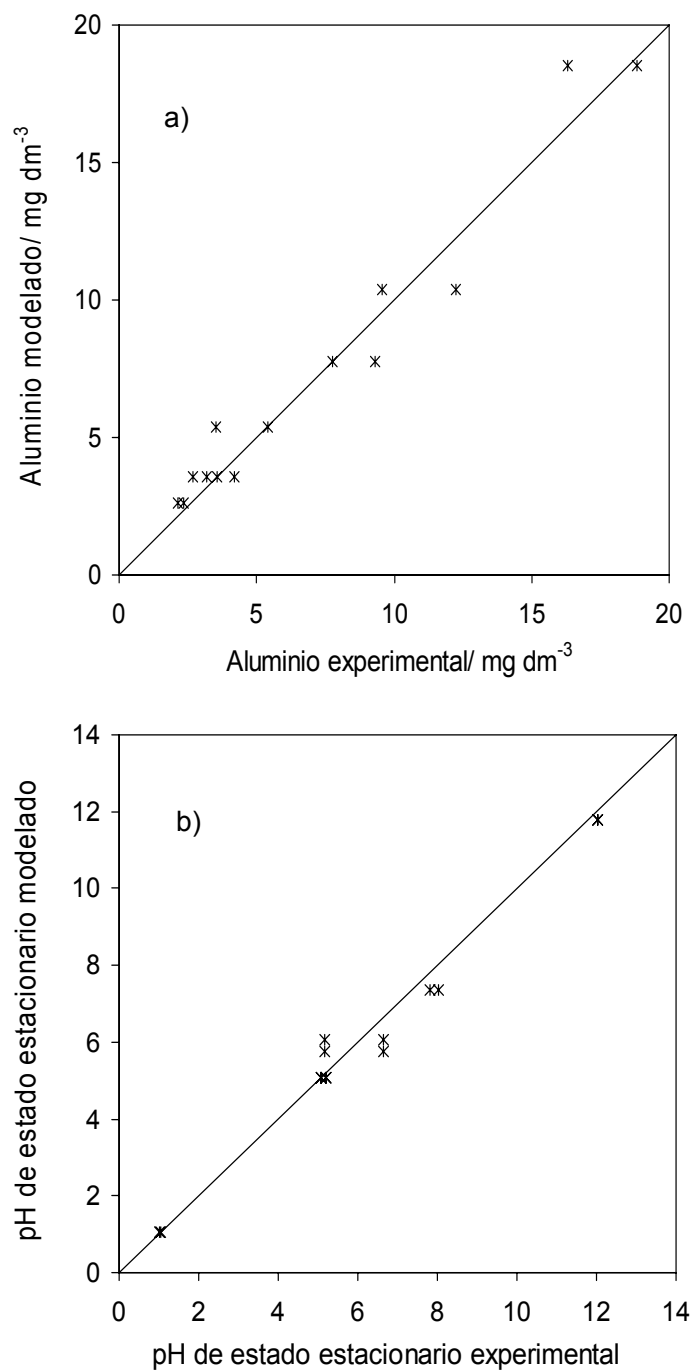


Figura 5.26. Comparación entre las concentraciones de aluminio (a) y el pH (b), medidos experimentalmente y los obtenidos a partir del modelo propuesto.

5.1.7. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, en los que se ha estudiado el proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio, y se han caracterizado

las especies de hidrólisis de aluminio generadas en los procesos de coagulación química y electroquímica, pueden señalarse las siguientes conclusiones:

- En una celda electroquímica con electrodos de aluminio, el aluminio aportado al electrolito proviene de los procesos de disolución química y electroquímica. En algunos casos la contribución del proceso químico puede resultar mayor que la del proceso electroquímico. El proceso de disolución química de aluminio está influenciado de manera importante por el pH. Valores de pH alcalinos incrementan la velocidad de disolución en varios órdenes de magnitud. En las condiciones de operación estudiadas, el electrolito soporte no parece influir de forma importante en el proceso de disolución química. El proceso de disolución electroquímica depende principalmente de la carga eléctrica aplicada, mientras, la salinidad y la naturaleza de los iones no parece afectar significativamente a la velocidad de electrodisolución.
- La especiación de aluminio en un medio acuoso no depende directamente de la tecnología de dosificación, sino de la concentración total de aluminio y del pH. Este último parámetro cambia de forma significativa dependiendo de la tecnología de dosificación utilizada: el valor de pH aumenta durante la dosificación electroquímica, dado que este proceso da lugar a la formación de hidróxido de aluminio como producto neto final; por el contrario, el pH decrece durante la dosificación de una disolución de aluminio, como consecuencia de las propiedades ácidas de las disoluciones de aluminio adicionadas (para obtener concentraciones similares de aluminio a las alcanzadas por vía electroquímica, deben emplearse disoluciones de AlCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ debido a la pequeña solubilidad del hidróxido de aluminio).
- En procesos de operación en continuo, y alimentando los procesos de dosificación química y electroquímica con aguas residuales modelo de distintos pHs (con el objetivo de alcanzar el mismo pH de estado estacionario), los resultados en la especiación de aluminio que se obtienen son prácticamente los mismos. Las diferencias más significativas se han obtenido en la comparación de los procesos discontinuos ya que, en este caso, no es posible mantener la concentración de aluminio y el pH en valores similares en ambos procesos de dosificación. En el intervalo de pHs ácidos, las especies que predominan son los cationes monoméricos de hidroxoaluminio. Aumentos en el pH dan lugar a la coexistencia de estas especies monoméricas con cantidades crecientes de

cationes poliméricos y precipitados. A pHs cercanos a la neutralidad las especies que predominan son los precipitados de hidróxido de aluminio, y aumentos en el pH causan la disolución de los precipitados para formar aniones monoméricos de hidroxaluminio, que son la especie predominante a pHs alcalinos. La formación de precipitados está favorecida en disoluciones que contienen iones sulfato.

- El potencial zeta proporciona una información importante, y su valor depende fundamentalmente del pH: valores de pH inferiores a 8 dan lugar a valores de potencial zeta positivos, mientras que pHs superiores conducen a valores de potencial zeta negativos. Este comportamiento puede ser justificado en base a la formación de partículas de precipitado de hidróxido de aluminio, que se encuentran cargadas positivamente (debido a la adsorción de cationes de la disolución) a pHs inferiores a 8. Valores de pH superiores producen la inversión de la carga, dando lugar a precipitados cargados negativamente (debido a la adsorción de aniones de la disolución) que causan valores de potencial zeta negativos.
- Para modelar el proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio se debe considerar que el pH en la superficie de los electrodos difiere de forma significativa del pH medido en la celda. Esto ayuda a justificar adecuadamente los procesos de disolución química. Un modelo sencillo permite obtener una buena reproducibilidad de los resultados experimentales tanto en las respuestas dinámicas como en los valores de estado estacionario. Este modelo considera un patrón de flujo altamente segregado para la descripción fluidodinámica de la celda, y el cálculo de las especies de hidrólisis de aluminio y del pH a partir de una aproximación de pseudoequilibrio.

5.1.8. Bibliografía

1. Bottero, J.Y.; Cases, J.M.; Fiessinger, F.; Poirier, J.E. *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2933.
2. Bottero, J.Y.; Tchoubar, D.; Caw, J.M.; Fiessinger, F. *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3667.
3. Cañizares, P.; Díaz, M.; Domínguez, J.A.; García-Gómez, J.; Rodrigo, M.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 4187.
4. Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004a) 1915.

5. Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004b) 1923.
6. Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 956.
7. Cañizares, P.; Sáez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004c) 1944.
8. Chen, G. *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 11.
9. Duan, J.; Gregory, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **100** (2003) 475.
10. Gao, B.; Yue, Q. *Chemosphere* **61** (2005) 579.
11. Jiang, J.Q.; Graham, N.; André, C.A.; Kelsall, G.H.; Brandon, N. *Water Res.* **36** (2002) 4064.
12. Marshall, R.J.; Jansson, R.E.W. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **30** (1980) 359.
13. Mollah M.Y.A.; Schennach, R.; Parga, J.R.; Cocke, D.L. *J. Hazard. Mater. B.* **84** (2001) 29.
14. Picard, T.; Cathalifaud-Feuillade, G.; Mazet, M.; Vandensteendam, C. *J. Environ. Monit.* **2** (2000) 77.
15. Rajeshwar, K.; Ibañez, J. *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press. London, UK (1997).
16. Szpyrkowicz, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 7844.
17. Wang, D.; Tang, H.; Gregory, J. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 1815.

5.2. ESTUDIO DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES SINTÉTICAS CONTAMINADAS CON CAOLINITA MEDIANTE COAGULACIÓN CONVENCIONAL Y ASISTIDA ELECTROQUÍMICAMENTE

5.2.1. Generalidades

En numerosos tipos de industrias, tales como químicas, agroalimentarias, etc., se generan efluentes acuosos contaminados con especies particuladas. Estas especies también están presentes en los efluentes domésticos, constituyendo un aporte muy importante de contaminación global de las aguas residuales urbanas. Asimismo, las aguas naturales superficiales también suelen contener una gran variedad de impurezas particuladas, tanto orgánicas (procedentes de la degradación de vegetales y animales en el medio acuático), como inorgánicas (fundamentalmente arcillas arrastradas por el agua). Para eliminar estas partículas se emplean comúnmente operaciones de separación líquido-sólido como la decantación, la flotación y/o la filtración. La eficacia de estas tecnologías depende del tamaño de las partículas, y para el caso de las partículas coloidales, ésta es generalmente muy baja, como consecuencia del pequeño tamaño de las mismas. Además, en estos sistemas no está favorecida la agregación de las partículas, debido a la existencia de cargas eléctricas (normalmente negativas) en la superficie de las partículas coloidales. Esta carga superficial origina que las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las partículas predominen sobre las fuerzas de atracción másica que existen entre las mismas; por este motivo, una suspensión coloidal es un sistema estable, en tanto que por sí mismo no evoluciona hacia la formación de otros sistemas con mayor tamaño de partícula. Por tanto, para conseguir un proceso efectivo en el tratamiento de esta agua se requiere una etapa previa en la que, mediante la adición de reactivos se produzca la desestabilización de las partículas coloidales, o la inmersión de las mismas en un precipitado que se forma dentro del sistema. A estos procesos se les conoce como coagulación-floculación.

En los últimos años, se han realizado varios estudios sobre el tratamiento de suspensiones coloidales mediante coagulación convencional y electrocoagulación. Los procesos convencionales de coagulación de suspensiones coloidales emplean, normalmente, disoluciones de sales de hierro o aluminio como coagulantes (Ching et al., 1994; Abuzaid et al., 1998; Chin et al., 1998; Rossini et al., 1999; Franceschi et al., 2002; Fitzpatrick et al., 2004), en tanto que los procesos de coagulación asistida electroquímicamente, emplean ánodos de hierro y aluminio (Matteson et al., 1995; Holt et al., 2002; Larue et al., 2003; Holt et al., 2005). De acuerdo con estos estudios, la desestabilización de las suspensiones coloidales es posible mediante ambas tecnologías, y

se sugieren algunas ventajas de los métodos electroquímicos, tales como una mayor eficacia en el uso del coagulante.

Desde el punto de vista teórico, se considera que los principales mecanismos de desestabilización de suspensiones coloidales son la compresión de la doble capa eléctrica, causada por un aumento en la fuerza iónica del medio, y la neutralización de la carga superficial de las partículas, por adsorción de iones de signo contrario (Gregory y Duan, 2001; Duan y Gregory, 2003). Sin embargo, desde el punto de vista práctico, es poco probable que un aumento de fuerza iónica sea suficiente para dar lugar a un mecanismo de coagulación, ya que en la mayor parte de los efluentes residuales, y aguas naturales, la fuerza iónica es suficientemente elevada como para que este mecanismo no limite la agregación de las partículas. Por tanto, se considera que la adsorción de iones de signo contrario es el mecanismo principal en la mayoría de los procesos de coagulación. En este punto, es importante considerar que la hidrólisis del aluminio o del hierro da lugar a la formación de iones monoméricos o poliméricos (Bottero et al., 1980; Bottero et al., 1982). En el último caso, la agregación de las partículas puede ser causada también por formación de puentes entre partículas (Duan y Gregory, 2003), asociada a la adsorción de diferentes grupos funcionales de un polímero sobre diferentes coloides simultáneamente.

Además de estos mecanismos de desestabilización, la adición de hierro o aluminio puede favorecer la formación de precipitados (hidróxidos) (Duan y Gregory, 1996). Estos precipitados pueden atrapar durante su formación a las partículas de coloide, y si consiguen el tamaño adecuado, eliminarlos con la sedimentación. Asimismo, pueden depositarse sobre la superficie del coloide, enmascarando la carga negativa o compensándola, ya que el hidróxido metálico está cargado positivamente (debido a la adsorción de especies iónicas hidroxometálicas monoméricas), mientras que los coloides (inicialmente) se encuentran cargados negativamente. Este hecho favorece la agregación de las partículas con una alta eficacia. También se ha descrito en bibliografía (Duan y Gregory, 2003) la aparición de iones hidroxometálicos poliméricos (por ejemplo el $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$) que pueden adsorberse simultáneamente en la superficie de varias partículas, aumentando de esta forma el tamaño efectivo de las mismas.

En este trabajo se ha elegido la caolinita como modelo de partícula coloidal, ya que estas arcillas están frecuentemente presentes como especies no deseadas en numerosas aguas de abastecimiento, aportando turbidez. En estas suspensiones, las partículas de caolinita están cargadas superficialmente, como se ha descrito en el apartado 2.5.1 de esta memoria. Esta carga superficial es responsable de las fuerzas de repulsión entre las

partículas de caolinita y, por tanto, de la estabilidad de la suspensión coloidal. La coagulación de suspensiones de caolinita ha sido ampliamente estudiada en bibliografía. De estos trabajos se puede concluir que todos los mecanismos de coagulación anteriormente citados están presentes. Así, se ha demostrado, para bajas concentraciones de aluminio y pHs, la neutralización de la carga por adsorción de iones de signo contrario (Letterman y Vanderbrook, 1983; Wang et al., 2002), y la inmersión en precipitado para altas concentraciones de aluminio y pH cercanos a la neutralidad (Wang et al., 2002; Shen, 2005). La neutralización de carga por precipitación superficial también se recoge (Letterman et al., 1982; Dentel, 1988) como un posible mecanismo predominante de coagulación. Éste consiste en la deposición de hidróxidos precipitados en la superficie de las partículas, observándose una neutralización de la carga o la inversión (de signo) de la carga de las partículas coloidales.

5.2.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se estudia el tratamiento de aguas residuales sintéticas contaminadas con caolinita, como modelo de agua residual coloidal, mediante coagulación asistida electroquímicamente, y se comparan los resultados con los obtenidos en el proceso de coagulación convencional de estas suspensiones.

Para el estudio de coagulación química se ha utilizado la planta de coagulación química a escala bancada, y la instalación de jar test descritas en el apartado 4.1.2 de esta memoria. En los experimentos realizados se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.6. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en las tablas 5.7 a 5.9.

Tabla 5.7. Planificación de experimentos de coagulación química en discontinuo (en la instalación de jar test) de aguas residuales contaminadas con caolinita.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm ⁻³	pH inicial*	Concentración de caolinita, mg dm ⁻³	Concentración de NaCl, mg dm ⁻³	Temperatura, °C
CQJT-1	0,5	7,0	1000	2450	25
CQJT-2	1,0	7,0	1000	2450	25
CQJT-3	1,5	7,0	1000	2450	25
CQJT-4	2,5	7,0	1000	2450	25
CQJT-5	4,0	7,0	1000	2450	25
CQJT-6	5,5	7,0	1000	2450	25
CQJT-7	10,0	7,0	1000	2450	25
CQJT-8	15,0	7,0	1000	2450	25
CQJT-9	25,0	7,0	1000	2450	25

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Tabla 5.8. Planificación de experimentos de coagulación química de aguas residuales contaminadas con caolinita en medio cloruro.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm ⁻³	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de caolinita, mg dm ⁻³	Concentración de NaCl, mg dm ⁻³	T, °C	Caudal, dm ³ h ⁻¹
CQ-1	1	Continuo	7,0	1000	2450	25	19,5
CQ-2	3	Continuo	7,0	1000	2450	25	19,5
CQ-3	5	Continuo	7,0	1000	2450	25	19,5
CQ-4	7	Continuo	7,0	1000	2450	25	19,5
CQ-5	12	Continuo	7,0	1000	2450	25	19,5
CQ-6	27	Continuo	7,0	1000	2450	25	19,5
CQ-7	3	Continuo	7,0	250	2450	25	19,5
CQ-8	3	Continuo	7,0	2000	2450	25	19,5
CQ-9	3	Continuo	2,0	1000	2450	25	19,5
CQ-10	3	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
CQ-11	3	Continuo	4,5	1000	2450	25	19,5
CQ-12	3	Continuo	8,3	1000	2450	25	19,5
CQ-13	3	Continuo	8,7	1000	2450	25	19,5
CQ-14	3	Continuo	10,0	1000	2450	25	19,5
CQ-15	3	Continuo	10,4	1000	2450	25	19,5
CQ-16	3	Continuo	12,0	1000	2450	25	19,5
CQ-17	3	Continuo	7,0	1000	82	25	19,5
CQ-18	3	Continuo	7,0	1000	4900	25	19,5
CQ-19	-	Discontinuo**	10,2	1000	2450	25	53,9

T: temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

** Volumen de agua residual: 1,5 dm³; Velocidad de adición de aluminio: 0,47 mg dm⁻³ min⁻¹.

Tabla 5.9. Planificación de experimentos de coagulación química (en la instalación de jar test) de aguas residuales contaminadas con caolinita sin adición de aluminio (Concentración de aluminio: 0 mg dm⁻³).

Exp.	pH inicial*	Concentración de caolinita, mg dm ⁻³	Concentración de NaCl, mg dm ⁻³	Concentración de Na ₂ SO ₄ , mg dm ⁻³	Temperatura, °C
CQJT-10	1,1	1000	2450	-	25
CQJT-11	2,0	1000	2450	-	25
CQJT-12	4,0	1000	2450	-	25
CQJT-13	6,3	1000	2450	-	25
CQJT-14	9,3	1000	2450	-	25
CQJT-15	11,9	1000	2450	-	25
CQJT-16	1,0	1000	-	3000	25
CQJT-17	2,0	1000	-	3000	25
CQJT-18	4,0	1000	-	3000	25
CQJT-19	6,6	1000	-	3000	25
CQJT-20	9,0	1000	-	3000	25
CQJT-21	12,0	1000	-	3000	25

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Para llevar a cabo el estudio de coagulación asistida electroquímicamente se ha utilizado la planta de electrocoagulación a escala bancada, descrita en el apartado 4.1.1 de esta memoria. En cada uno de los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.5. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en la tablas 5.10 y 5.11.

Tabla 5.10. Planificación de experimentos de electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con caolinita en medio cloruro.

Exp.	j^* , mA cm^{-2}	Carga eléctrica*, A h dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de caolinita, mg dm^{-3}	Concentración de NaCl, mg dm^{-3}	T, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
EC-1	0,11	0,0006	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-2	0,15	0,0008	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-3	0,23	0,0013	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-4	0,28	0,0015	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-5	0,52	0,0028	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-6	0,97	0,0052	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-7	1,54	0,0083	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-8	2,56	0,0138	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-9	3,49	0,0183	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-10	5,53	0,0276	Continuo	4,0	1000	2450	25	19,5
EC-11	0,47	0,0026	Continuo	4,0	250	2450	25	19,5
EC-12	0,56	0,0030	Continuo	4,0	500	2450	25	19,5
EC-13	0,49	0,0026	Continuo	4,0	1500	2450	25	19,5
EC-14	0,55	0,0030	Continuo	4,0	2000	2450	25	19,5
EC-15	0,50	0,0027	Continuo	1,0	1000	2450	25	19,5
EC-16	0,52	0,0028	Continuo	2,0	1000	2450	25	19,5
EC-17	0,57	0,0029	Continuo	4,9	1000	2450	25	19,5
EC-18	0,55	0,0030	Continuo	6,1	1000	2450	25	19,5
EC-19	0,51	0,0028	Continuo	8,8	1000	2450	25	19,5
EC-20	0,52	0,0028	Continuo	11,8	1000	2450	25	19,5
EC-21	0,56	0,0030	Continuo	4,0	1000	82	25	19,5
EC-22	0,49	0,0027	Continuo	4,0	1000	613	25	19,5
EC-23	0,51	0,0027	Continuo	4,0	1000	1225	25	19,5
EC-24	0,60	0,0032	Continuo	4,0	1000	4900	25	19,5
EC-25	0,50	-	Discontinuo**	4,7	1000	2450	25	53,9

j: densidad de corriente, T: temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

** Volumen de agua residual: $1,5 \text{ dm}^3$.

Tabla 5.11. Planificación de experimentos de electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con caolinita en medio sulfato.

Exp.	j^* , mA cm^{-2}	Carga eléctrica*, A h dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de caolinita, mg dm^{-3}	Concentración de Na_2SO_4 , mg dm^{-3}	T, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
EC-26	0,11	0,0007	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-27	0,22	0,0012	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-28	0,31	0,0016	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-29	0,54	0,0032	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-30	0,90	0,0052	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-31	1,53	0,0089	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-32	2,03	0,0118	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-33	2,55	0,0149	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-34	3,12	0,0182	Continuo	4,0	1000	3000	25	19,5
EC-35	0,50	0,0029	Continuo	4,0	250	3000	25	19,5
EC-36	0,52	0,0027	Continuo	4,0	500	3000	25	19,5
EC-37	0,50	0,0027	Continuo	4,0	1500	3000	25	19,5
EC-38	0,51	0,0029	Continuo	4,0	2000	3000	25	19,5
EC-39	0,50	0,0026	Continuo	2,0	1000	3000	25	19,5
EC-40	0,55	0,0028	Continuo	5,1	1000	3000	25	19,5
EC-41	0,54	0,0028	Continuo	6,7	1000	3000	25	19,5
EC-42	0,55	0,0028	Continuo	9,1	1000	3000	25	19,5
EC-43	0,50	0,0026	Continuo	11,5	1000	3000	25	19,5

j: densidad de corriente, T: temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

5.2.3. Estudio del proceso de coagulación asistida electroquímicamente de aguas residuales sintéticas contaminadas con caolinita

En este apartado se describe el proceso de electrocoagulación en el tratamiento de aguas contaminadas con caolinita, este estudio ha sido dividido en tres partes. En primer lugar, se ha estudiado el comportamiento general del proceso en modo de operación continuo; seguidamente, la influencia de los principales parámetros que influyen en el mismo, en modo de operación continuo y, por último, se ha descrito la influencia del modo de operación en este proceso.

i) Comportamiento general en el proceso de electrocoagulación en continuo

La mayoría de los estudios de coagulación existentes en la bibliografía científica-tecnológica se llevan a cabo en plantas a escala de laboratorio o escala bancada que operan en discontinuo. Sin embargo, las plantas a escala real normalmente funcionan en modo de operación continuo. Por este motivo, es importante el estudio del proceso de

coagulación química y electroquímica en modo de operación continuo, ya que dada la complejidad de los procesos involucrados, el modo de operación puede influir de forma decisiva en los resultados. En este contexto, cuando se estudia un proceso en modo de operación continuo es importante caracterizar tanto la respuesta dinámica (cambios de las distintas variables desde el comienzo hasta que se alcanza el estado estacionario) como los valores de estado estacionario de todos los parámetros.

La Figura 5.27 muestra los resultados obtenidos en un experimento típico de electrocoagulación en continuo de un agua residual sintética contaminada con caolinita. Se puede observar que la concentración de aluminio aumenta hasta llegar a un valor de estado estacionario, siendo esta concentración superior al valor esperado en un proceso puramente electroquímico. Esta observación es indicativa de la importancia del proceso de disolución química de los electrodos de aluminio, especialmente favorecido por las condiciones fuertemente ácidas o alcalinas en las proximidades de los electrodos. De acuerdo con esta circunstancia, para el caso mostrado en la Figura 5.27 la concentración de aluminio máxima esperada es de $0,95 \text{ mg Al dm}^{-3}$ (asumiendo que la única reacción anódica es la disolución de aluminio), mientras que el valor obtenido es de $3,57 \text{ mg dm}^{-3}$.

Además, se observa que la turbidez disminuye bruscamente alcanzando el valor de estado estacionario incluso antes que la concentración de aluminio. Este hecho sugiere que no se utiliza todo el aluminio generado para coagular a la caolinita. Asimismo, se observa un aumento de pH en el efluente, y un ligero descenso en el potencial de la celda.

Este comportamiento es representativo de los cambios observados en los principales parámetros en la mayoría de los experimentos realizados en este apartado, y la única diferencia remarcable es que hay algunos experimentos en los que la turbidez presenta un mínimo antes de alcanzar el valor de estado estacionario. Este caso se discutirá más adelante ya que aporta información muy importante acerca de los mecanismos de coagulación de caolinita con aluminio. Por último, indicar que en todos los casos el tiempo experimental ha sido suficiente para alcanzar las condiciones de estado estacionario.

El aumento del pH durante los experimentos se puede interpretar en términos de las reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar en la celda electroquímica. La reducción catódica de agua y la disolución química (ecuaciones 5.3 y 5.4) causan un aumento de pH, mientras que la oxidación de agua en el ánodo (ecuación 5.2) conlleva un descenso en este parámetro. Dado que esta reacción compite con la de liberación de aluminio, el resultado neto es un incremento en la alcalinidad cuya magnitud es diferente de

la esperada únicamente por procesos de disolución, ya que los equilibrios químicos entre las distintas especies de aluminio (ecuaciones 5.5 a 5.9) también influyen sobre el valor del pH.

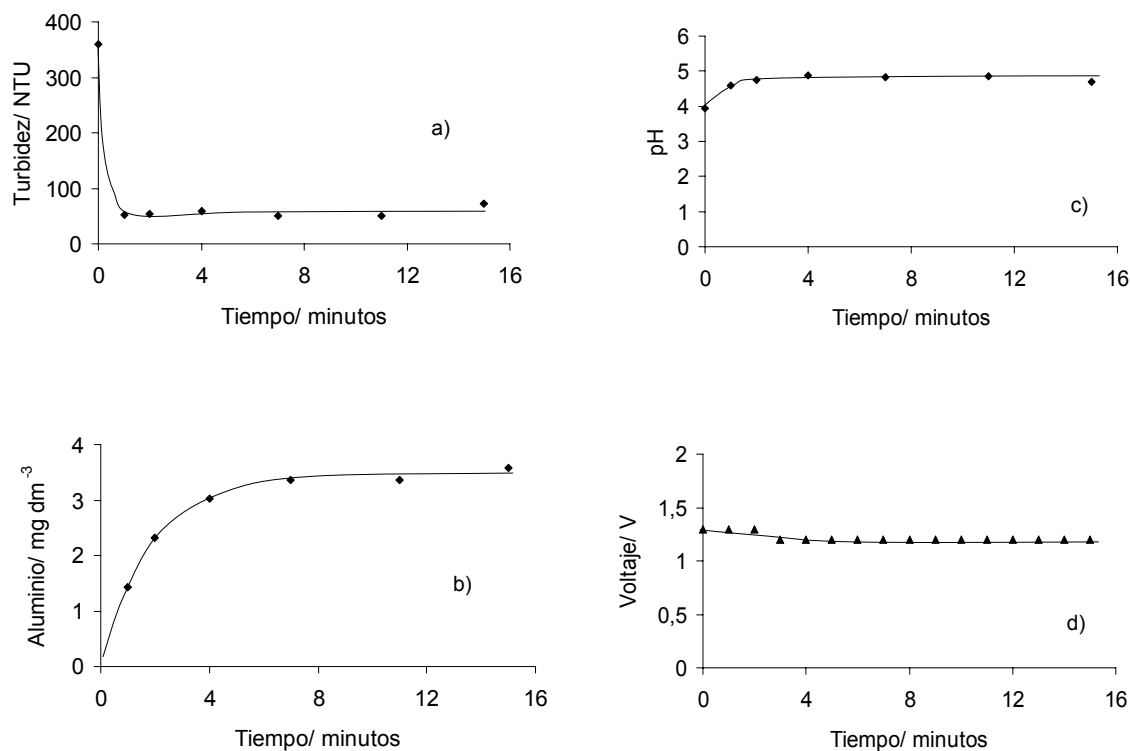


Figura 5.27. Perfiles de (a) turbidez, (b) concentración de aluminio, (c) pH, y (d) voltaje con el tiempo (respuestas dinámicas) generados en un experimento típico de electrocoagulación en continuo de un agua contaminada con caolinita. Densidad de corriente $\sim 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de caolinita: 1000 mg dm^{-3} ; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en el proceso de electrocoagulación en continuo

La Figura 5.28 muestra la influencia del pH en la eliminación de turbidez, en los cambios de pH, en los valores de potencial zeta y en las concentraciones de aluminio alcanzadas en estado estacionario, para experimentos en los que se ha mantenido constante el valor de carga eléctrica aplicada.

Se puede observar que valores de pH ácido dan lugar a elevadas eficacias del proceso, mientras que pHs neutros y, especialmente, alcalinos reducen drásticamente la eficacia del mismo. Además, se puede observar un ligero aumento de pH para pHs iniciales cercanos a 4, y un ligero descenso de este parámetro cuando se trabaja con pHs iniciales cercanos a 9.

Los pHs fuertemente ácidos o alcalinos no se ven afectados por el proceso de electrocoagulación. El pH afecta de modo significativo al potencial zeta. Así, valores de pH ácido conducen a potenciales zeta cercanos a cero. Valores de pH superiores a la neutralidad generan potenciales zeta próximos a -40 mV. En el intervalo de pHs de 2 a 6 el potencial zeta disminuye con el aumento de pH.

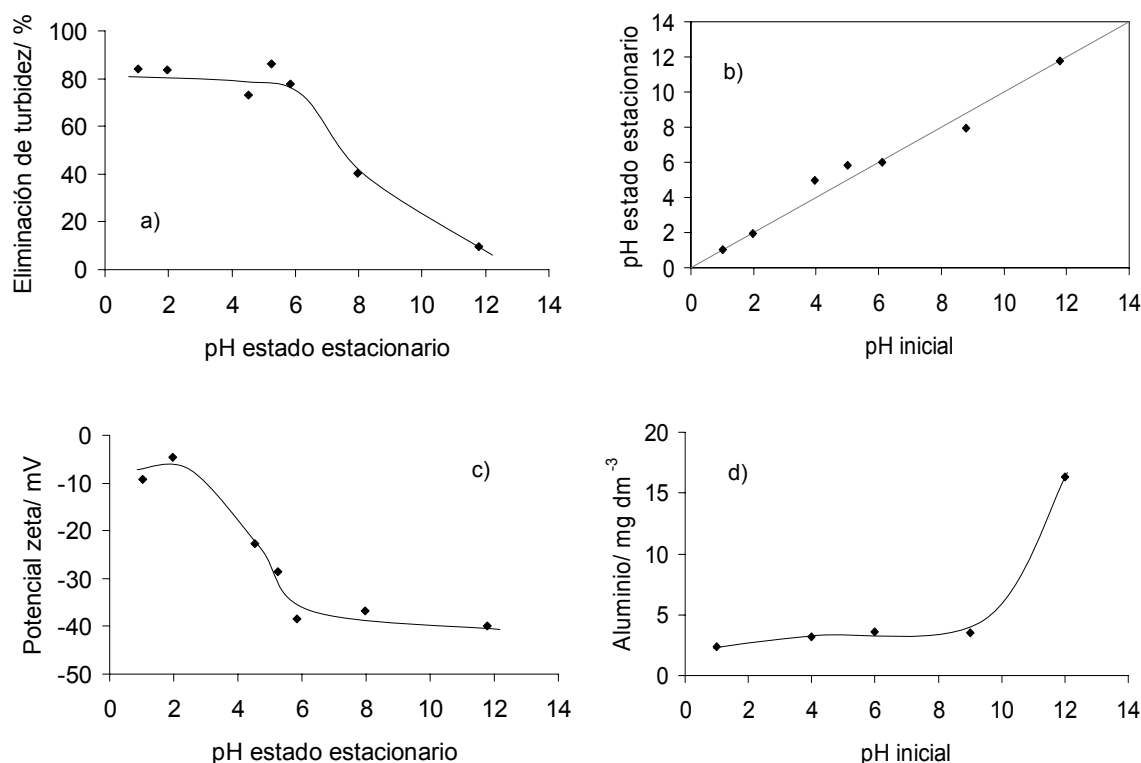


Figura 5.28. Influencia del pH en (a) la eliminación de turbidez, en (b) la variación de pH, (c) potencial zeta y (d) concentración de aluminio generado en los experimentos de electrocoagulación. Densidad de corriente $\sim 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de caolinita: 1000 mg dm^{-3} ; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

Para una carga eléctrica aplicada, la concentración de aluminio generada en el proceso de electrocoagulación aumenta con el pH, especialmente para pHs fuertemente alcalinos (debido a la gran influencia del proceso de disolución química). No obstante, estas mayores concentraciones de aluminio no dan lugar a incrementos en la eliminación de turbidez, sino, por el contrario, a menores eficacias de eliminación.

Estas observaciones pueden ser explicadas teniendo en cuenta la naturaleza de las especies de aluminio generadas en cada intervalo de pHs. Así, a pH muy ácidos (por debajo de 4) las especies de hidrólisis de aluminio predominantes son los cationes monoméricos.

Estas especies cargadas positivamente pueden ser adsorbidas en la superficie de las partículas de caolinita. Esto explica que la adición de aluminio en este intervalo de pH permita alcanzar una buena eficacia en la eliminación de caolinita, y confirma que la neutralización de la carga superficial es el mecanismo dominante de coagulación para bajas concentraciones de aluminio y pHs ácidos. Este mecanismo también explica que para pHs muy alcalinos (superiores a 8) sólo se obtengan bajas eliminaciones de turbidez, debido a que la especie de aluminio predominante es el anión $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ negativamente cargado. Asimismo, los resultados de potencial zeta obtenidos confirman la neutralización de cargas de las partículas de caolinita que tiene lugar en el intervalo de pHs ácidos, ya que se obtienen valores de este parámetro menos negativos en ese intervalo de pH.

Para aclarar este punto, la Figura 5.29 muestra la influencia del pH en la eliminación de turbidez de suspensiones de caolinita sin la adición de aluminio. Se puede observar que suspensiones de caolinita fuertemente ácidas coagulan y alcanzan eficacias de eliminación de turbidez similares a las alcanzadas con adición de aluminio. También se puede observar que el electrolito empleado influye de manera significativa en los resultados, y que se alcanzan menores eliminaciones de turbidez en el tratamiento de suspensiones que contienen iones sulfato.

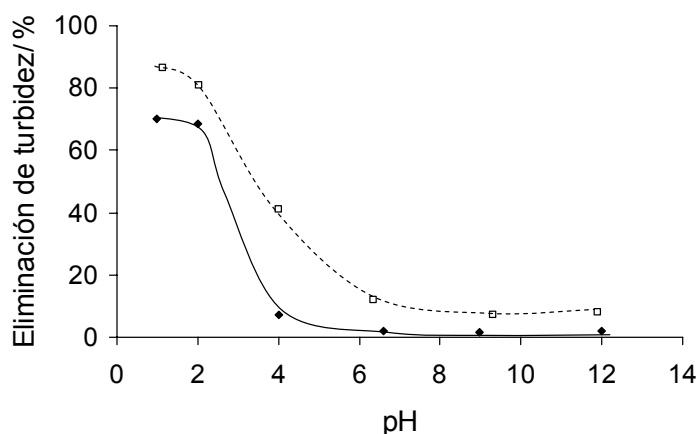


Figura 5.29. Influencia del pH en la eliminación de caolinita sin adición de aluminio. Temperatura: 25 °C; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Tiempo de sedimentación: 20 minutos; Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄.

Estas últimas observaciones sólo pueden ser justificadas en términos de adsorción de protones en la superficie de las partículas de caolinita resultante en la neutralización de carga superficial. Las menores eficacias obtenidas en el tratamiento de suspensiones que

contienen sulfatos pueden ser explicadas en base a la adsorción de estos aniones en la superficie, y al correspondiente aumento en la carga negativa superficial.

Por otra parte, en el intervalo de pHs entre 4 y 7, coexisten el hidróxido de aluminio precipitado y especies catiónicas monoméricas y poliméricas. La superficie del precipitado puede encontrarse cargada positiva o negativamente, por la adsorción de iones procedentes del medio. Así, para altas concentraciones de aluminio, la inmersión de las partículas en un flóculo de barrido podría ser el mecanismo predominante de eliminación de caolinita, mientras que para bajas concentraciones de aluminio, la neutralización de cargas por precipitación superficial (formación de un precipitado positivamente cargado en la superficie de las partículas de caolinita) o la neutralización de cargas mediante la adsorción de especies catiónicas poliméricas podrían explicar los resultados obtenidos.

La Figura 5.30 muestra la concentración de aluminio generada en la celda electroquímica, y la eliminación de turbidez en el estado estacionario en función de la carga eléctrica aplicada (Q). En los experimentos mostrados, para modificar la carga eléctrica aplicada (I/q), el caudal (q) se ha mantenido constante y se ha modificado la intensidad de corriente (I) en cada experimento. Por tanto, se puede considerar que las condiciones fluidodinámicas son similares en todos los casos, con excepción de la turbulencia ocasionada por las burbujas generadas en los procesos de formación de oxígeno e hidrógeno, que obviamente, será mayor cuanto mayor sea la intensidad de corriente aplicada. Se puede observar que, incluso para valores pequeños de la carga eléctrica aplicada, se alcanzan altos porcentajes de eliminación de turbidez. El porcentaje de eliminación de turbidez presenta dos zonas en las que es elevado, y un mínimo, en el que éste decrece de forma significativa, a pesar de que la concentración de aluminio, aumenta de forma lineal con la carga eléctrica en este intervalo.

La presencia del mínimo en la eliminación de turbidez parece estar relacionada con los cambios observados en la respuesta dinámica de la turbidez. Así, en la Figura 5.31 (que corresponde con el comportamiento dinámico observado en algunos experimentos), se observa un mínimo en la eliminación de la turbidez para dosis intermedias de aluminio, precisamente en una zona en la que la cantidad de aluminio soluble se hace despreciable.

En este contexto, la primera zona de alta eficacia (para bajas concentraciones de aluminio) puede corresponder con un mecanismo de coagulación predominante de neutralización de cargas, bien por adsorción de cationes de aluminio (monoméricos o poliméricos), o bien por precipitación superficial de hidróxido de aluminio. De acuerdo con

esta circunstancia, el aluminio disuelto se fija en la superficie de las partículas de caolinita, compensando parcialmente la carga negativa de estas. Un exceso de iones aluminio fijado sobre la superficie puede cambiar la carga neta superficial de las partículas de caolinita y, por tanto, puede disminuir el rendimiento del proceso de coagulación ya que estabiliza la suspensión por repulsión electrostática de partículas. La prevalencia de estos mecanismos también se sostiene por las bajas concentraciones de aluminio necesarias para tratar la suspensión de caolinita, que no son lo suficientemente altas como para formar un flóculo de barrido (formación de un precipitado de hidróxido de aluminio que provoca la inclusión de las partículas de caolinita en el precipitado). La segunda zona de elevado rendimiento de eliminación de turbidez parece estar relacionada con un mecanismo de flóculo de barrido, debido a las mayores concentraciones de aluminio generadas y a pH de estado estacionario más cercanos a la neutralidad. En la zona de baja eficacia de eliminación, ambos mecanismos coexisten pero ninguno de ellos está favorecido.

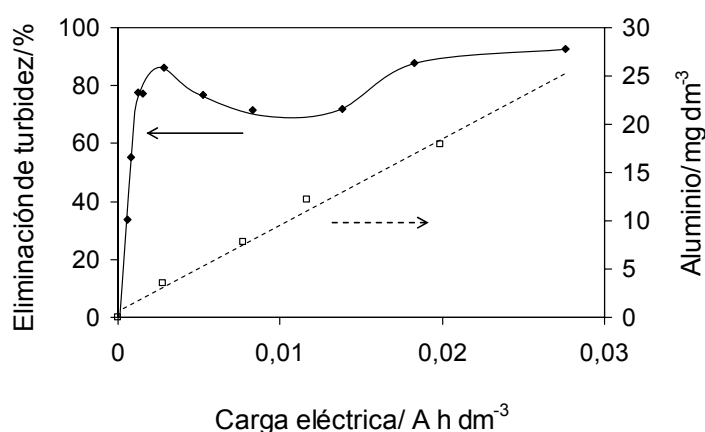


Figura 5.30. Eliminación de la turbidez alcanzada en estado estacionario y concentración de aluminio generada con la carga eléctrica aplicada. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; pH inicial ~ 4,0; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl.

Por otro lado, en la Figura 5.32 se muestra la influencia de la concentración de caolinita en la suspensión. Se puede observar que el porcentaje de eliminación aumenta con la concentración de caolinita, y alcanza un valor constante para concentraciones de caolinita superiores a 1 g dm⁻³. Esta tendencia no puede ser explicada en términos del proceso de coagulación, sino del proceso de floculación. La floculación es la agregación de las partículas previamente coaguladas por colisión entre las mismas, y este proceso está favorecido por elevadas concentraciones de partículas (debido a las mayores posibilidades de colisión).

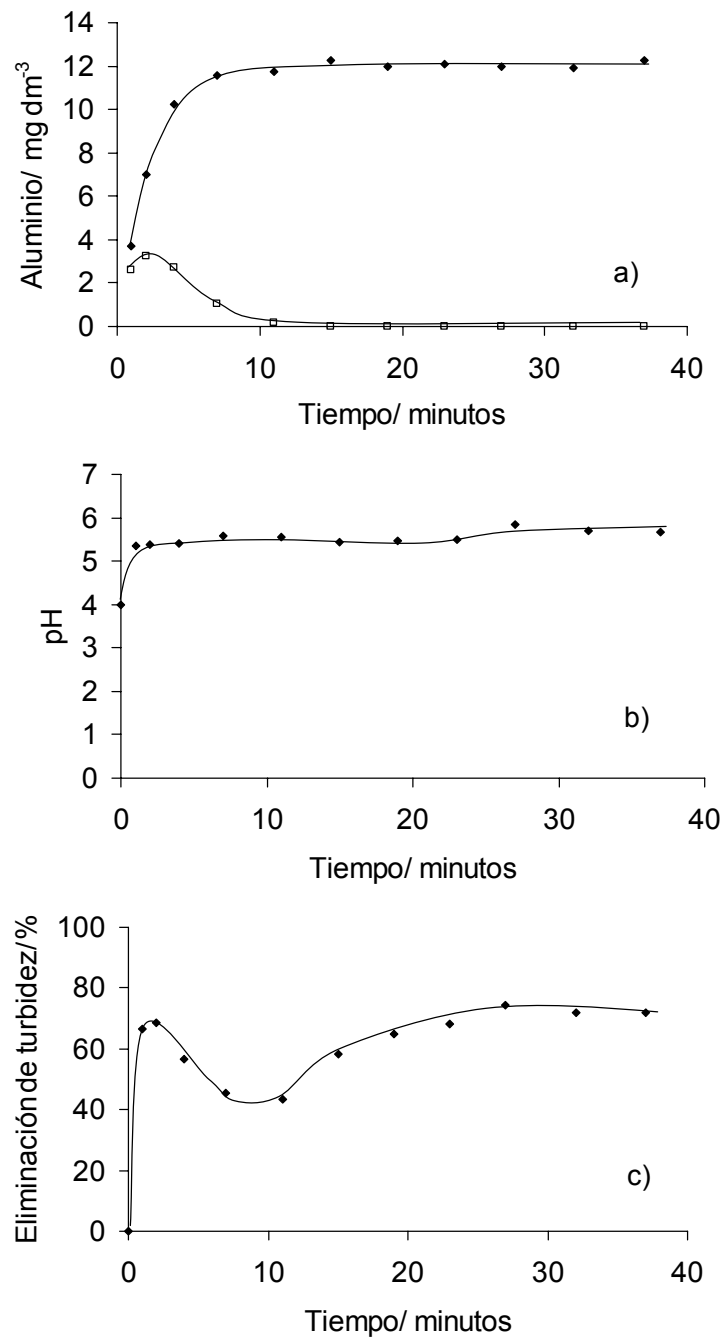


Figura 5.31. Perfiles de (a) concentración de aluminio, (b) pH, y (c) eliminación de turbidez con el tiempo (respuestas dinámicas) generados en un experimento de electrocoagulación en continuo en las siguientes condiciones experimentales: Densidad de corriente $\sim 2,6 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de caolinita: 1000 mg dm^{-3} ; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$. En la parte (a) \blacklozenge indica la concentración de aluminio total generada y, \square indica la concentración de aluminio soluble.

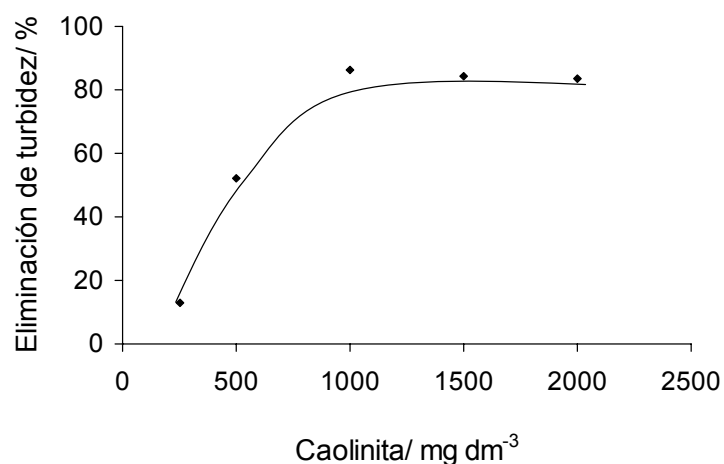


Figura 5.32. Eliminación de turbidez alcanzada en el proceso de electrocoagulación en continuo en función de la concentración de caolinita. Densidad de corriente $\sim 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

En la Figura 5.33 se muestra la influencia de la concentración de electrolito en la eliminación de turbidez y en el potencial de la celda. Se puede observar que la salinidad no tiene una influencia marcada en el proceso, al menos en el intervalo de concentraciones estudiadas (sólo se observa un pequeño aumento de eficacia con el aumento de la concentración para bajas concentraciones de NaCl). Estas observaciones sugieren que el mecanismo de compresión de la doble capa eléctrica (por aumento de la fuerza iónica) no juega un papel importante en el proceso global de coagulación. Por otra parte, el potencial de la celda disminuye de forma importante conforme aumenta la concentración de NaCl, debido a la disminución de las caídas óhmicas, lo que indica que para minimizar costes es importante aplicar ésta tecnología al tratamiento de aguas en las que la conductividad sea elevada.

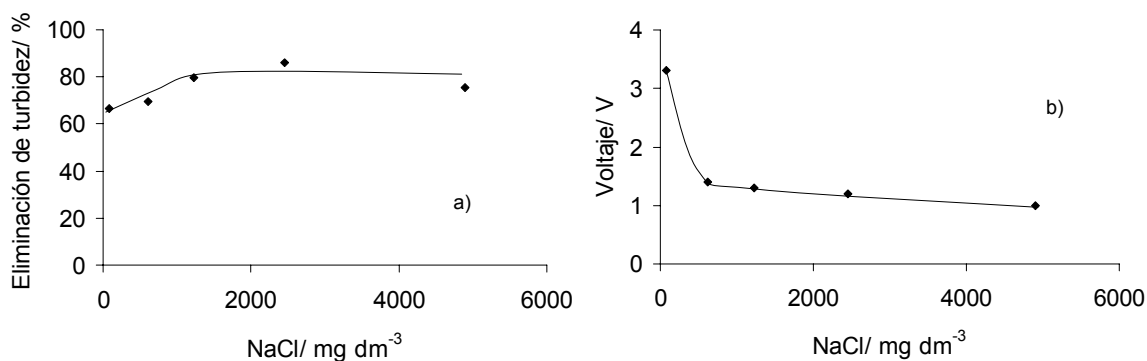


Figura 5.33. Influencia de la concentración de electrolito en (a) la eliminación de turbidez y (b) en el potencial de celda. Densidad de corriente $\sim 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$; Concentración de caolinita: 1000 mg dm^{-3} .

Las figuras 5.34 y 5.35 muestran la influencia del tipo de electrolito empleado (cloruro o sulfato) en la electrocoagulación de suspensiones de caolinita a diferentes cargas eléctricas específicas y dosis de caolinita, respectivamente. Los resultados para valores de carga eléctrica bajos y altos son similares; sin embargo para cargas eléctricas intermedias se observa un mínimo en el porcentaje de eliminación de turbidez, en el tratamiento de suspensiones que contienen cloruro. Asimismo, la eliminación de turbidez es superior para bajos valores de concentración de caolinita en suspensiones que contienen sulfato como electrolito (Figura 5.34).

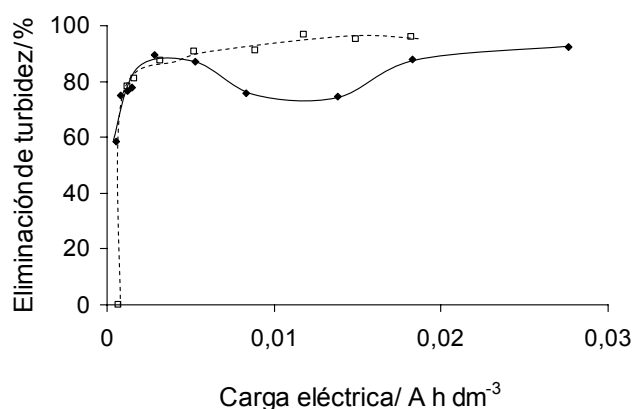


Figura 5.34. Influencia del tipo de electrolito y de la carga eléctrica aplicada en los experimentos de electrocoagulación en continuo. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; pH inicial ~ 4,0; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄.

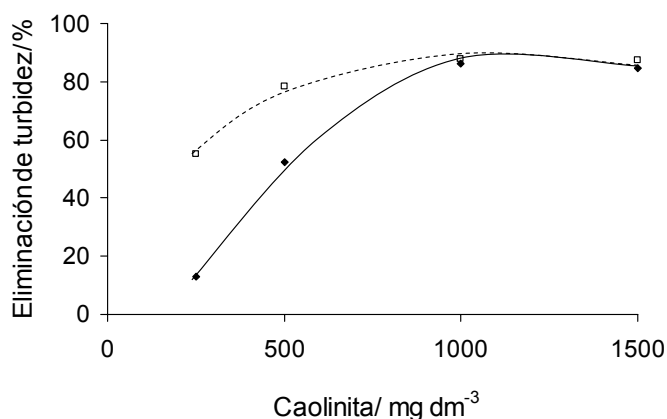


Figura 5.35. Influencia del tipo de electrolito y de la concentración de caolinita en los experimentos de electrocoagulación en continuo. Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; pH inicial ~ 4,0; Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄.

En este contexto, es necesario tener en cuenta que la presencia de iones sulfato favorece la formación de hidróxidos de aluminio precipitados (Gao y Yue, 2005) y, por tanto,

puede influir significativamente en los resultados, cuando la precipitación superficial y la adsorción de especies poliméricas participan en el proceso de coagulación (ya que influye en la importancia relativa de cada uno de los mecanismos). Por otra parte, los iones sulfato pueden reducir la carga positiva de los precipitados en la zona de pH ligeramente ácido, de manera que puedan formarse flóculos de mayor tamaño en un intervalo de pH más amplio. Así, la existencia de un mínimo en la eliminación de turbidez frente a la carga en medio cloruro puede ser justificado por la prevalencia del mecanismo de adsorción de especies catiónicas poliméricas (y mayores posibilidades del fenómeno de inversión de la carga superficial), mientras que el valor asintótico de eliminación alcanzado, observado en medio sulfato, puede justificarse en base al control del mecanismo de precipitación superficial. En cualquier caso, ambos mecanismos deben tener lugar simultáneamente en el tratamiento de suspensiones de caolinita en este intervalo de pHs.

Por último, la Figura 5.36 muestra la influencia conjunta del electrolito y del pH de estado estacionario en el proceso de electrocoagulación. Se puede observar que los resultados obtenidos en el tratamiento de suspensiones que contienen cloruros y sulfatos son similares, aunque en medio sulfato se observa un descenso de la eficacia más brusco a pHs cercanos a la neutralidad. Esta observación puede explicarse teniendo en cuenta que los iones del medio pueden adsorberse sobre las partículas de precipitados, modificando su carga superficial y haciéndola más negativa. En este contexto, el mayor número de cargas del ión sulfato debe desfavorecer la eliminación de turbidez. Este hecho se confirma mediante las medidas de potencial zeta, que son significativamente más negativas en el caso del medio sulfatado que en el del clorurado.

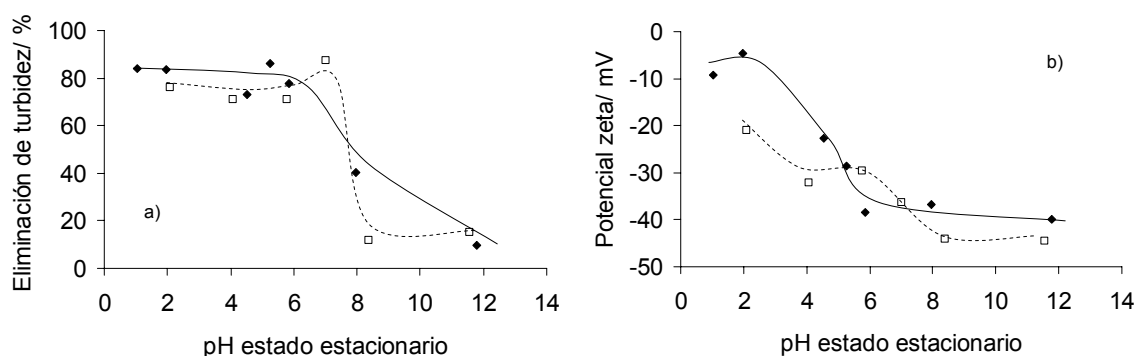


Figura 5.36. Influencia del pH de estado estacionario y del tipo de electrolito en los experimentos de electrocoagulación. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: ◆ 2450 mg dm⁻³ NaCl; □ 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄.

iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente

Existen muy pocos trabajos en los que se estudie la influencia del modo de operación en los procesos de coagulación, a pesar de la incoherencia del hecho de que la mayoría de los estudios de coagulación se lleven a cabo en plantas a escala de laboratorio o bancada en discontinuo, y las plantas reales normalmente funcionen en modo de operación continuo.

La Figura 5.37 muestra la comparación entre los procesos de electrocoagulación en modos de operación en continuo y discontinuo de una suspensión de caolinita, en función de la cantidad de aluminio adicionada al sistema. Como puede observarse, ambos modos de operación alcanzan eliminaciones de turbidez similares para bajas y altas concentraciones de aluminio, sin embargo para concentraciones intermedias existen importantes diferencias.

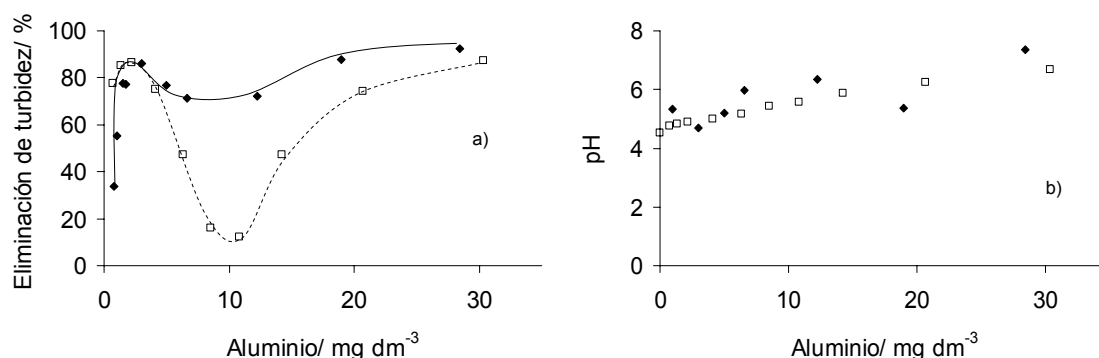


Figura 5.37. Comparación entre los procesos de electrocoagulación en modos de operación continuo y discontinuo. Temperatura: 25 °C; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl. ◆ Proceso continuo, Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; pH inicial ~ 4.0. □ Proceso discontinuo, pH inicial: 4,7; Caudal: 53,9 dm³ h⁻¹; Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; Volumen: 1,5 dm³.

Para explicar las diferencias que existen entre ambos modos de operación, es necesario tener en cuenta que:

- Los mecanismos dominantes que explican la eliminación de caolinita, en el intervalo de pHs estudiado, son la neutralización de carga para bajas concentraciones de aluminio y bajos pHs y la inmersión en precipitados para altas concentraciones de aluminio y pHs cercanos a la neutralidad. La zona de transición corresponde a una zona en la ninguno de los dos mecanismos está favorecido, aunque coexisten los dos.

- b) La adición de aluminio en el proceso continuo es instantánea (el agua residual pasa una sola vez a través de la celda electroquímica) y en el proceso en discontinuo es progresiva (el agua residual es recirculada constantemente a la celda y la concentración de aluminio aumenta continuamente con el tiempo durante un experimento). Esto significa que para una determinada dosis de aluminio, las especies de hidrólisis de aluminio que se generan pueden ser diferentes (Batchelor et al., 1986), ya que en el proceso discontinuo las especies de aluminio que se forman pueden reaccionar con las partículas de caolinita previo a sucesivas adiciones de aluminio (en el siguiente paso de la suspensión por la celda) y en el proceso continuo, una porción de agua residual recibe de forma instantánea la correspondiente cantidad de aluminio.

Por tanto, en este último caso (operación en continuo), hay más cantidad de aluminio disponible en el momento de adición y, consecuentemente, el aluminio adicionado puede formar una mayor cantidad de hidróxidos de aluminio cargados. Por ello, el mecanismo de inmersión en precipitado puede comenzar para menores concentraciones de aluminio en el proceso de operación en continuo, que en el discontinuo. Asimismo, la neutralización por precipitación superficial puede también estar favorecida en esas condiciones, alcanzándose, por tanto, un mayor porcentaje en la eliminación de turbidez para concentraciones intermedias de aluminio en el modo de operación continuo.

5.2.4. Estudio comparativo de los procesos de coagulación asistida electroquímicamente y coagulación convencional

Una vez descrito el proceso de electrocoagulación en el tratamiento de aguas contaminadas con caolinita, en este apartado se realiza un estudio comparativo del proceso electroquímico con el proceso de dosificación convencional. Para un mejor seguimiento, se ha considerado adecuado dividir el apartado en tres subapartados: en primer lugar se describe el comportamiento general de ambos procesos en modo de operación continuo; seguidamente, la influencia de los principales parámetros en ambos procesos, en el mismo modo de operación (continuo) y, por último, se estudia la influencia del modo de operación y del modo de adición de aluminio (instantáneo o progresivo) en el proceso convencional de coagulación química.

i) Comportamiento general en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo

Con objeto de comparar la respuesta dinámica observada en los experimentos de coagulación química y electroquímica, se realizaron varios ensayos preliminares para alcanzar concentraciones de aluminio similares en estado estacionario.

La Figura 5.38 muestra las respuestas dinámicas típicas obtenidas durante varios experimentos de coagulación química y electroquímica en continuo. Se puede observar que el tiempo requerido para alcanzar la concentración de aluminio de estado estacionario es inferior en el proceso químico, y, en ambos casos, este tiempo es menor de diez veces el tiempo de residencia hidráulico en el reactor (19 segundos). Asimismo, en la Figura 5.38b se observa que el valor de pH aumenta durante el estado transitorio del experimento electroquímico, ya que este sistema conduce a la formación de hidróxido de aluminio como producto final (ecuaciones 5.1 a 5.3). Por el contrario, el pH disminuye durante los experimentos químicos, como consecuencia de las propiedades ácidas de las sales de aluminio adicionadas (AlCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ya que no es posible la adición de la concentración de aluminio generada en el proceso electroquímico en forma de disolución de hidróxido de aluminio, debido a su baja solubilidad). En la Figura 5.38c se puede observar que ambos procesos son capaces de disminuir la turbidez de la suspensión de caolinita. Sin embargo, y a pesar de que la concentración de aluminio de estado estacionario alcanzada en ambos procesos es muy similar, se obtienen valores de turbidez ligeramente diferentes cuando los valores de pH de estado estacionario son distintos.

Para obtener en ambos procesos (químico y electroquímico), y en estado estacionario, el mismo valor de pH y de concentración de aluminio, se llevaron a cabo distintos experimentos de coagulación química partiendo de suspensiones de caolinita con diferentes pHs iniciales. En este sentido, en la Figura 5.38 se muestran, también, los resultados de un experimento químico en el que el pH de estado estacionario coincide con el experimento electroquímico. Como se puede observar, si el pH y la concentración de aluminio de estado estacionario coinciden en los experimentos de coagulación por adición química y electroquímica, se alcanza prácticamente el mismo valor de turbidez de estado estacionario en ambos procesos.

Por otro lado, en la Figura 5.39 se muestra la respuesta dinámica observada en experimentos de coagulación llevados a cabo con suspensiones de pH muy ácidos o muy alcalinos.

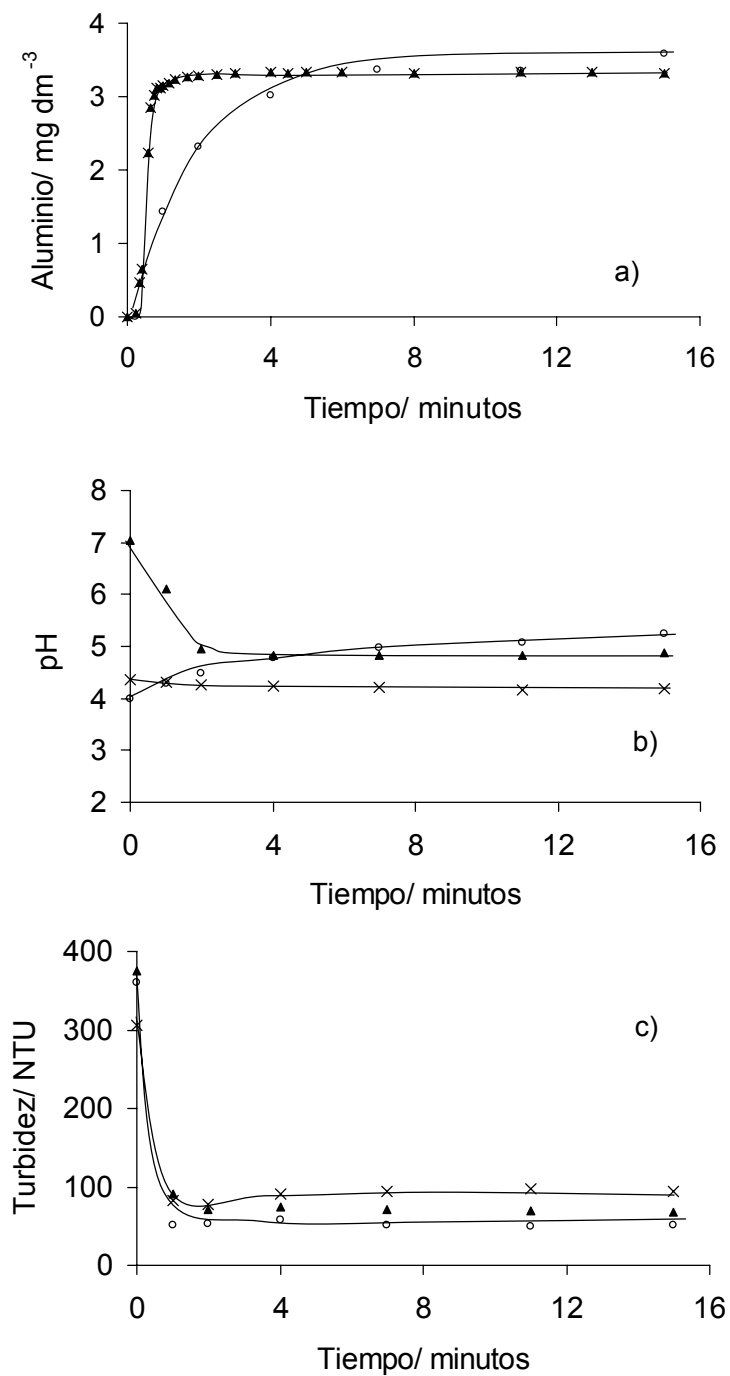


Figura 5.38. Perfiles de concentración de aluminio, pH y turbidez con el tiempo (respuestas dinámicas) observados en varios experimentos de coagulación química y electroquímica. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl. ○ Experimento de electrocoagulación, Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; pH inicial: 4,0. Experimentos de coagulación química, ▲ pH inicial: 7,0. × pH inicial: 4,4.

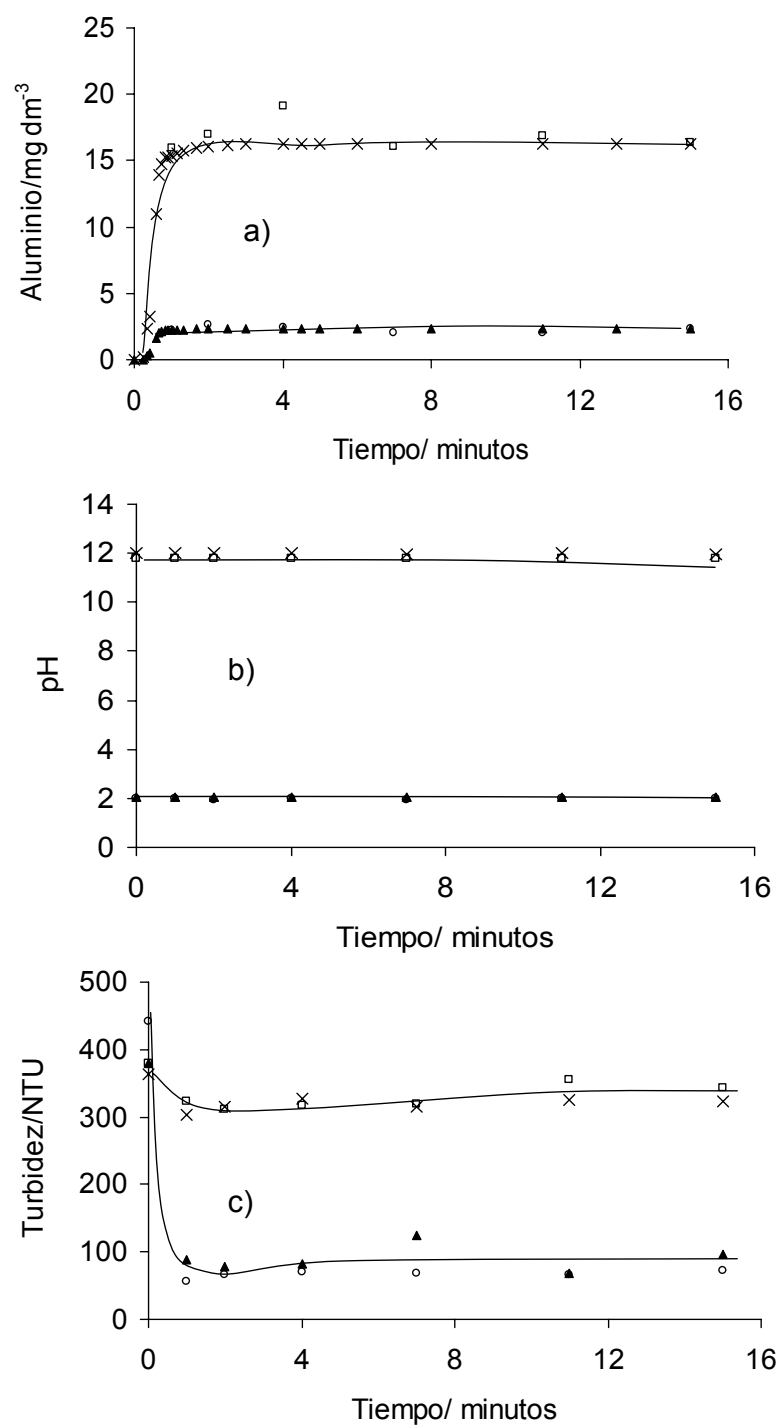


Figura 5.39. Perfiles de concentración de aluminio, pH y turbidez con el tiempo (respuestas dinámicas) observados en varios experimentos de coagulación química y electroquímica en condiciones ácidas y alcalinas. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl. Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻², ○ pH inicial: 2,0, □ pH inicial: 12,0. Experimentos de coagulación química, ▲ pH inicial: 2,0, × pH inicial: 12,0.

En estos casos, el efecto que sobre el pH de estado estacionario tienen la formación catódica de iones hidroxilo (en el proceso electroquímico), o la acidificación resultante de la adición de cloruro de aluminio, es despreciable. Por tanto, en estado estacionario se alcanzan los mismos valores de pH y concentración de aluminio. Esto justifica que los porcentajes de eliminación de turbidez obtenidos mediante los procesos de adición química y electroquímica sean muy similares (a pH ácidos y alcalinos respectivamente). Por otra parte, se puede observar que a pesar de las mayores concentraciones de aluminio adicionadas en medio alcalino, los porcentajes de eliminación alcanzados son menores que los obtenidos en condiciones ácidas.

ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo

Para determinar la influencia de los principales parámetros en la eficacia de los procesos de coagulación química y electroquímica se realizaron varios experimentos. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección anterior, los experimentos fueron planificados con el objetivo de alcanzar los mismos valores de pH y concentración de aluminio en estado estacionario. Por este motivo, los pH iniciales de las suspensiones de caolinita fueron diferentes en los experimentos químicos y electroquímicos.

La Figura 5.40 muestra la influencia de la concentración de aluminio en estado estacionario. Como se puede observar, ambos procesos obtienen los mismos rendimientos de eliminación de turbidez del agua residual. En el intervalo de concentraciones de aluminio estudiado, se encontró un máximo en la eliminación para una dosis de 3 mg dm^{-3} de aluminio adicionada, para valores superiores el rendimiento decrece ligeramente, y los porcentajes se vuelven a recuperar para valores muy elevados de la concentración de aluminio.

En la Figura 5.41 se muestra la influencia del pH de estado estacionario en la eliminación de caolinita mediante ambos métodos. Otra vez, se observa que no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos mediante ambas tecnologías. El tratamiento de suspensiones de pH ácido conduce a elevadas eficacias de eliminación de turbidez, mientras que pH neutros y, especialmente, alcalinos conducen a bajas eficacias. En el proceso electroquímico se observa un ligero aumento de pH cuando se trabaja a pHs iniciales próximos a 4, y un ligero descenso para pHs iniciales cercanos a 9. En el proceso químico, el pH de estado estacionario para el tratamiento de suspensiones de pH inicial entre 6 y 10, parece estar tamponado en valores cercanos a 5 (Figura 5.41b). Los cambios

de pH que se observan en el proceso químico también pueden ser explicados en base a las reacciones de equilibrio químico que ocurren en el sistema tras la adición de aluminio (ecuaciones 5.5 a 5.9). No obstante, la formación de especies iónicas poliméricas también podría influir en los valores de pH alcanzados en estos sistemas. Asimismo, la Figura 5.41c muestra los valores de potencial zeta de estado estacionario, y se observa que, prácticamente en todos los casos, se obtienen valores negativos de potencial zeta, y que en los experimentos realizados en condiciones ácidas se alcanzan valores cercanos a cero. Valores de pH cercanos a la neutralidad y superiores dan lugar a potenciales zeta más negativos (en torno a -40 mV), tanto en el proceso químico como electroquímico. Esta observación es indicativa de la neutralización de cargas de las partículas de caolinita a pHs ácidos.

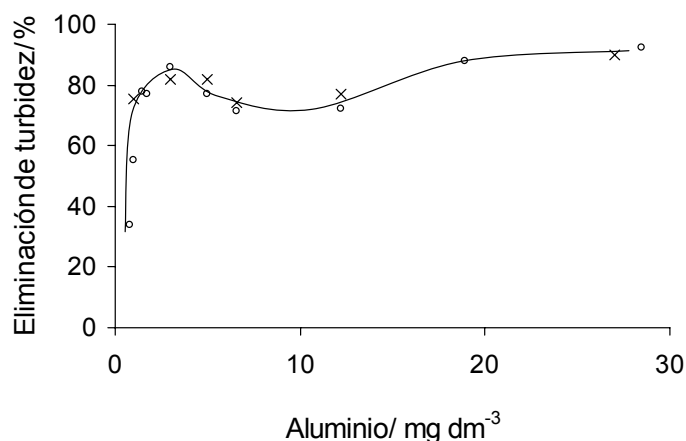


Figura 5.40. Comparación entre los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo: influencia de la concentración de aluminio adicionada por ambos métodos. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$; Concentración de caolinita: 1000 mg dm^{-3} ; Medio soporte: 2450 mg dm^{-3} NaCl. \circ Experimentos de electrocoagulación, pH inicial $\sim 4,0$. \times Experimentos de coagulación química, pH inicial $\sim 7,0$.

Por otro lado, en la Figura 5.42 se muestra la influencia de la concentración inicial de caolinita en la eliminación de turbidez obtenida mediante ambos procesos. Se puede observar que los resultados alcanzados mediante los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo son muy similares: la eficacia aumenta con la concentración de caolinita, y alcanza un valor constante para valores de concentración de caolinita superiores a 1 g dm^{-3} . Así, esta tendencia no se puede justificar en términos de desestabilización sino de floculación (agregación), ya que concentraciones de caolinita superiores incrementan las posibilidades de colisión entre las partículas desestabilizadas.

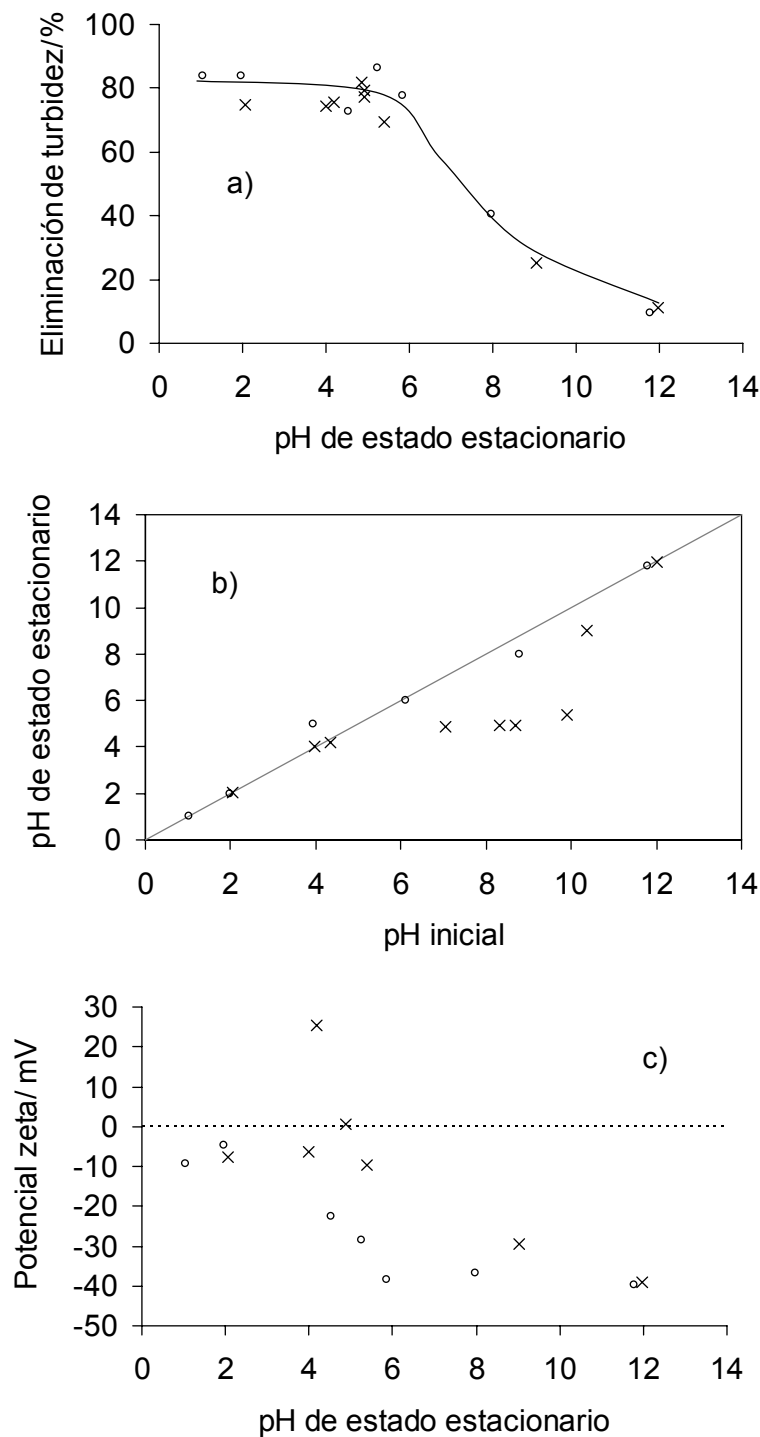


Figura 5.41. Influencia del pH de estado estacionario en el porcentaje de eliminación de turbidez, la variación de pH observada y el potencial zeta. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl. ○ Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻². × Experimentos de coagulación química.

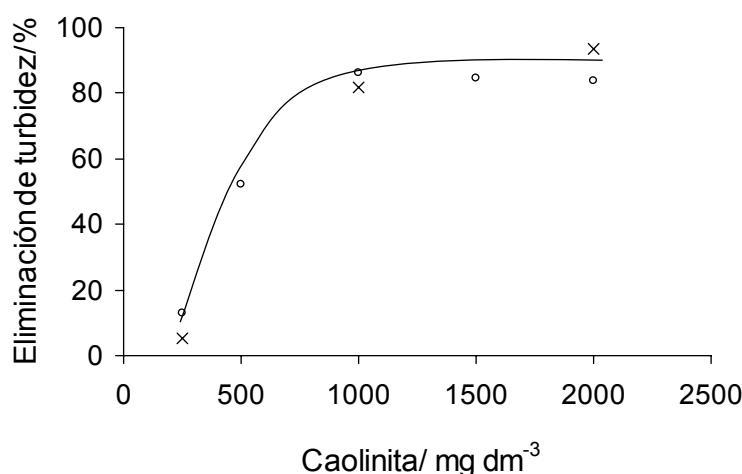


Figura 5.42. Influencia de la concentración inicial de caolinita en la eliminación de turbidez. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$; Medio soporte: 2450 mg dm^{-3} NaCl. ○ Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente $\sim 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$; pH inicial $\sim 4,0$. × Experimentos de coagulación química, pH inicial $\sim 7,0$.

Por último, en la Figura 5.43 se muestra la influencia de la concentración de electrolito (NaCl) en la eliminación de turbidez alcanzada mediante los procesos de coagulación química y electroquímica. Como se puede observar, los resultados obtenidos son prácticamente coincidentes. En base a este hecho, se puede afirmar que la salinidad no tiene una influencia marcada en la coagulación de suspensiones de caolinita, al menos en el intervalo de concentraciones de sal estudiadas (sólo se observa un ligero aumento en la eficacia con el aumento de la concentración de sal para valores muy bajos de concentración de NaCl). Así, se puede asumir que la compresión de la capa difusa por el aumento de la fuerza iónica no juega un papel importante en los procesos de desestabilización de coloides.

En base a las observaciones realizadas, en cuanto a la comparación de los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación, en modo de operación continuo, se puede concluir que en los procesos de coagulación en continuo de suspensiones de caolinita, la eliminación de turbidez que se alcanza parece estar relacionada solamente con las especies de aluminio presentes en el agua a tratar, y no con el modo de adición de aluminio al sistema de reacción. Asimismo, debido a que no existen diferencias entre los resultados alcanzados por ambos procesos, la descripción de los mecanismos de coagulación que tienen lugar en el proceso de electrocoagulación (apartado 5.2.3) puede extenderse al proceso de coagulación por adición química de aluminio.

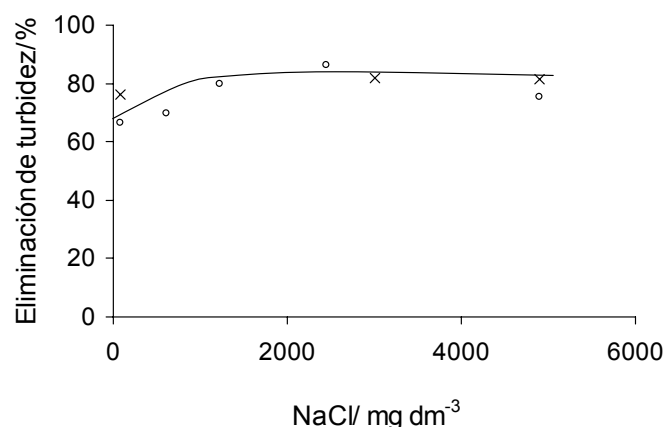


Figura 5.43. Influencia de la concentración de electrolito (NaCl) en la eliminación de turbidez. Temperatura: 25 °C; Caudal: 19,5 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$; Concentración de caolinita: 1000 mg dm^{-3} . ○ Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm^{-2} ; pH inicial ~ 4,0. × Experimentos de coagulación química, pH inicial ~ 7,0.

iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación química

Para estudiar la influencia del modo de operación (continuo o discontinuo) y el modo de adición de aluminio (instantáneo o progresivo) en el proceso convencional de coagulación química, se realizaron varios experimentos en modo de operación discontinuo. La Figura 5.44 muestra los resultados obtenidos en estos experimentos.

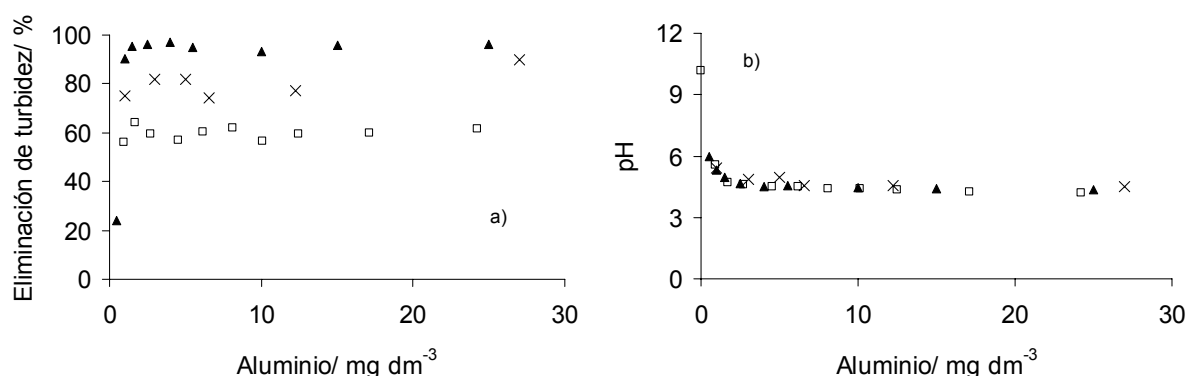


Figura 5.44. Influencia del modo de operación y la manera de adición de aluminio en el proceso de coagulación convencional. Temperatura: 25 °C; Concentración de caolinita: 1000 mg dm^{-3} ; Medio soporte: 2450 mg dm^{-3} NaCl. × Experimentos continuos, Caudal: 19,5 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$. ▲ Experimentos discontinuos con adición instantánea de aluminio (jar test), pH inicial ~ 7,0; □ Experimentos discontinuos con adición progresiva de aluminio (recirculación del efluente al tanque de alimentación), pH inicial: 10,2; Caudal: 53,9 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$.

Se puede observar que existen diferencias importantes entre los resultados alcanzados mediante los procesos en modo de operación discontinuo, a pesar de que la concentración de aluminio adicionada y el pH prácticamente coinciden. La adición instantánea de coagulante (experimentos de jar test) consigue porcentajes de eliminación superiores al 90 %, mientras que el proceso de adición progresiva de aluminio alcanza valores máximos de eliminación del 60 %. Este hecho es indicativo de que se obtienen mejores eficacias cuando la interacción entre el aluminio y la caolinita es rápida. La Figura 5.44 también muestra los resultados de los experimentos de coagulación en continuo, y se puede observar que éstos alcanzan eficacias superiores a las obtenidas en el proceso discontinuo con adición progresiva, pero inferiores a los obtenidos en los experimentos discontinuos tipo jar test.

Para explicar las diferencias que existen entre ambos modos de adición, es necesario tener en cuenta:

- a) El mecanismo de coagulación dominante, en el intervalo de pHs estudiado será la neutralización de carga mediante la adsorción de especies catiónicas de aluminio, monoméricas o poliméricas. En estas circunstancias, el mecanismo de inmersión en precipitado coexistirá en el sistema, aunque no será un mecanismo dominante, por requerir éste elevadas concentraciones de aluminio, así como pHs cercanos a la neutralidad.
- b) La adición de aluminio en el proceso discontinuo de jar test es instantánea (el agua residual recibe en un determinado momento toda la dosis de coagulante), mientras que en proceso discontinuo con adición de aluminio progresiva, el agua residual es recirculada constantemente a la celda y la concentración de aluminio aumenta progresivamente con el tiempo durante un experimento. Esto significa que para una determinada dosis de aluminio, las especies de aluminio que se generan pueden ser diferentes. Así, en este último modo de adición, las especies de aluminio que se forman pueden reaccionar con las partículas de caolinita, previo a sucesivas adiciones de aluminio (en el siguiente paso de la suspensión por la celda). Por el contrario, en la adición instantánea de coagulante (jar test), el agua residual recibe de forma instantánea toda la cantidad de aluminio. Por tanto, hay más cantidad de aluminio disponible en el momento de adición y, consecuentemente, el aluminio adicionado puede formar una mayor cantidad de cationes de aluminio poliméricos, capaces de actuar sobre varias partículas de caolinita. Asimismo, la neutralización por precipitación superficial puede también estar favorecida en esas condiciones. Por el contrario, la adición progresiva de coagulante favorece la formación de cationes monoméricos de

aluminio, siendo en este caso la neutralización de cargas menos efectiva que en el caso de las especies poliméricas, para una misma dosis de coagulante.

De esta manera, el proceso de coagulación en continuo, es una situación intermedia entre los dos modos de adición en discontinuo, y esto justifica que se obtengan resultados intermedios.

5.2.5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, en los que se ha estudiado el proceso de electrocoagulación para el tratamiento de suspensiones de caolinita, así como su comparación con el método de coagulación convencional, pueden señalarse las siguientes conclusiones:

- El proceso de electrocoagulación con electrodos de aluminio ha sido empleado con éxito en el tratamiento de suspensiones de caolinita. Las variables más importantes en el proceso son la concentración de aluminio suministrada y el pH del medio. Se han obtenido porcentajes de eliminación elevados para pequeños valores de carga eléctrica, por tanto, pequeños valores de concentración de aluminio. Concentraciones de aluminio elevadas no conllevan mayores eficacias, excepto para pHs de operación cercanos a la neutralidad. A pHs ácidos, pequeñas concentraciones de aluminio alcanzan buenas eficacias de coagulación (80 % de eliminación de turbidez), mientras que a pHs alcalinos no se obtienen buenos resultados, ni a bajas ni a altas concentraciones de aluminio. Los siguientes mecanismos de coagulación pueden explicar estas observaciones experimentales: a pHs ácidos, la neutralización de la carga superficial de las arcillas, a pHs neutros, la inmersión de las partículas en un flóculo de barrido, para altas concentraciones de aluminio, o la neutralización por precipitación superficial, para bajas concentraciones de aluminio.
- Aumentos en la concentración de caolinita producen incrementos en el porcentaje de eliminación, que alcanza un valor constante para concentraciones de caolinita superiores a 1 g dm^{-3} . Este comportamiento se justifica en términos de la contribución del proceso de floculación. La salinidad no parece tener una influencia importante sobre el proceso; por tanto, el mecanismo de compresión de la doble capa se puede descartar como mecanismo predominante en el proceso de

electrocoagulación. Para altas relaciones aluminio/caolinita, las suspensiones de caolinita que contienen sulfato como electrolito soporte, alcanzan mejores eficacias que las que contienen iones cloruro. Esta circunstancia se ha explicado teniendo en cuenta que los iones sulfato pueden favorecer la formación de precipitados de hidróxido de aluminio en un intervalo de pHs más grande, y esto fomenta la eficacia de los mecanismos de inmersión en precipitado y de neutralización por precipitación superficial.

- El modo de operación (continuo o discontinuo) influye de manera importante en el proceso de electrocoagulación: se obtienen eficacias similares para bajas (inferiores a 5 mg dm^{-3}) y altas dosis de aluminio (superiores a 20 mg dm^{-3}). Sin embargo, para dosis intermedias se observa una diferencia importante, con un descenso de la eficacia más marcado en el proceso discontinuo. Esta observación ha sido justificada considerando que la adición de aluminio en el proceso continuo es instantánea (y no progresiva como en el discontinuo) y, por tanto, el mecanismo de inmersión en precipitado está más favorecido en este modo de operación. Los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo de suspensiones de caolinita mediante adición de sales de aluminio hidrolizadas obtienen resultados prácticamente coincidentes, cuando operan en condiciones similares de concentración de aluminio y pH. El modo de operación (continuo o discontinuo), así como el modo de adición de aluminio (adición brusca o progresiva), influyen de forma importante en el proceso de coagulación convencional de suspensiones de caolinita. Así, se obtienen mejores eficacias cuando la interacción entre el aluminio y la caolinita es rápida.

5.2.6. Bibliografía

1. Abuzaid, N.S.; Al-Malack, M.H.; El-Mubarak, A.H. *Sep. Purif. Technol.* **13** (1998) 161.
2. Batchelor, B.; McEwen, J.B.; Perry R. *Environ. Sci. Technol.* **20** (1986) 891.
3. Bottero, J.Y.; Cases, J.M.; Fiessinger, F.; Poirier, J.E. *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2933.
4. Bottero, J.Y.; Tchoubar, D.; Caw, J.M.; Fiessinger, F. *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3667.
5. Chin, C.J.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. *J. Colloid Interface Sci.* **206** (1998) 532.
6. Ching, H.W.; Tanaka, T.S.; Elimelech, M. *Water Res.* **28** (1994) 559.
7. Dentel, S.K. *Environ. Sci. Technol.* **22** (1988) 825.

8. Duan, J.; Gregory, J. *Colloids Surf., A* **107** (1996) 309.
9. Duan, J.; Gregory, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **100** (2003) 475.
10. Fitzpatrick, C.S.B.; Fradin, E.; Gregory, J. *Water Sci. Technol.* **50** (2004) 171.
11. Franceschi, M.; Girou, A.; Carro-Díaz, A.M.; Maurette, M.T.; Puech-Costes, E. *Water Res.* **36** (2002) 3561.
12. Gao, B.; Yue, Q. *Chemosphere* **61** (2005) 579.
13. Gregory, J.; Duan, J. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 2017.
14. Holt, P.K.; Barton, G.W.; Mitchell, C.A. *Chemosphere* **59** (2005) 355.
15. Holt, P.K.; Barton, G.W.; Wark M.; Mitchell, C.A. *Colloids Surf. A* **211** (2002) 233.
16. Larue, O.; Vorobiev, E.; Vu, C.; Durand, B. *Sep. Purif. Technol.* **31** (2003) 177.
17. Letterman, R.D.; Vanderbrook, S.G. *Water Res.* **17** (1983) 195.
18. Letterman, R.D.; Vanderbrook, S.G.; Sricharoenchaikit, P. *J. Am. Water Works Assoc.* **74** (1982) 44.
19. Matteson, M.J.; Dobson, R.L.; Glenn, R.W.; Jr.; Kukunoor, N.S.; Waits III, W.H.; Clayfield, E.J. *Colloids Surf. A* **104** (1995) 101.
20. Rossini, M.; Garrido, J.G.; Galluzzo, M. *Water Res.* **33** (1999) 1817.
21. Shen, Y.H. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80** (2005) 581.
22. Wang, D.; Tang, H.; Gregory, J. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 1815.

5.3. ESTUDIO DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES SINTÉTICAS CONTAMINADAS CON NEGRO DE ERIOCROMO T MEDIANTE COAGULACIÓN CONVENCIONAL Y ASISTIDA ELECTROQUÍMICAMENTE

5.3.1. Generalidades

Los colorantes son compuestos orgánicos caracterizados por poseer una estructura química compleja, con muchos grupos funcionales y un elevado peso molecular. Su presencia en efluentes residuales es no deseable, ya que suelen ser muy solubles en agua, y persistentes cuando son vertidos a un medio natural. Por este motivo, la eliminación de estos compuestos de los efluentes industriales es una tarea de gran importancia desde el punto de vista medioambiental.

Para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes se utilizan diferentes tecnologías, siendo las más importantes la coagulación química (Georgiou et al., 2003; Kim et al., 2004a; Kim et al., 2004b) y electroquímica (Can et al., 2003; Kobya et al., 2003; Yang y McGarrah, 2005; Can et al., 2006; Daneshvar et al., 2006; Bayramoglu et al., 2007; Kobya et al., 2007), la ultrafiltración (Fersi et al., 2005), el tratamiento biológico (Kapdan y Alparslan, 2005; Alinsafi et al., 2006), la adsorción con carbón activo (Santhy y Selvapathy, 2006) y las tecnologías de oxidación avanzada (TOA), como la oxidación electroquímica (Kim et al., 2003; Cañizares et al., 2006; Faouzi et al., 2006) y la ozonización (Selcuk, 2005; Faouzi et al., 2006).

Los métodos de coagulación consisten en la adición de agentes coagulantes al agua residual. Estos reactivos favorecen la formación de partículas insolubles a partir de los compuestos colorantes, permitiendo la eliminación de estos contaminantes del agua residual mediante la agregación de las partículas (floculación), y la sedimentación o flotación de las mismas. En el proceso de coagulación química los reactivos suelen ser sales de hierro y aluminio, mientras que en la tecnología electroquímica los reactivos son generados in situ por oxidación electroquímica de un material anódico apropiado (normalmente hierro o aluminio).

En bibliografía (Gregory y Duan, 2001; Gürses et al., 2002; Duan y Gregory, 2003), los colorantes suelen ser las moléculas modelo estudiadas en el proceso de coagulación de la materia orgánica disuelta, y se suele asumir que los mecanismos de coagulación para estas especies contaminantes incluyen a:

- La interacción de las especies metálicas (cationes monoméricos y poliméricos) con los grupos aniónicos de las moléculas orgánicas, neutralizando su carga y resultando en la formación de especies de solubilidad reducida.
- La adsorción de las moléculas orgánicas sobre un precipitado de hidróxido metálico en formación en el medio y, como consecuencia, la inmersión de las mismas en estos precipitados.

Ambos mecanismos tienen lugar como consecuencia de la adición de sales de metales hidrolizados al agua residual que contiene la materia orgánica disuelta. Sin embargo, el mecanismo predominante dependerá de las especies generadas como consecuencia de la hidrólisis de estas sales. En este contexto, en el intervalo de pHs muy ácidos las especies que predominan son los cationes hidroxometálicos monoméricos. Por este motivo, sólo el primer mecanismo descrito está favorecido en esas condiciones. A valores superiores de pH (ácidos y cercanos a la neutralidad), coexisten las especies catiónicas hidroxometálicas poliméricas y el precipitado de hidróxido metálico. En estas condiciones, la superficie del precipitado se encuentra cargada positivamente (como consecuencia de la adsorción de cationes hidroxometálicos). Esto podría dar lugar a una fuerte adsorción, y también a la neutralización de cargas, si las moléculas orgánicas tienen cargas aniónicas debido a la ionización de sus grupos funcionales. Como consecuencia, el segundo mecanismo descrito predomina en este caso. Para valores de pH más elevados, la carga neta de la superficie del precipitado amorfo, cambia de positiva a negativa, debido a la adsorción de iones hidroxometálicos aniónicos (presentes a pHs alcalinos). Esto significa que la coagulación en estas condiciones sólo puede ocurrir si los compuestos orgánicos disueltos contienen grupos funcionales cargados positivamente. Por último, a pHs fuertemente alcalinos, las especies predominantes son los aniones hidroxometálicos monoméricos. Por tanto, sólo el primer mecanismo podría explicar la coagulación en este intervalo de pHs, siempre que la materia orgánica contuviese grupos funcionales cargados positivamente.

5.3.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se estudia el tratamiento de aguas residuales sintéticas contaminadas con Negro de Eriocromo T (NET), como modelo de agua residual coloidal, mediante coagulación asistida electroquímicamente, y se comparan los resultados con los obtenidos en el proceso de coagulación convencional de estas disoluciones.

Para llevar a cabo el estudio de coagulación asistida electroquímicamente se ha utilizado la planta de electrocoagulación (a escala bancada) descrita en el apartado 4.1.1 de esta memoria. En cada uno de los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.5. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en la tablas 5.12 y 5.13.

Para el estudio de coagulación química se ha utilizado la planta de coagulación química a escala bancada, y la instalación de jar test descritas en el apartado 4.1.2 de esta memoria. En los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.6. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en las tablas 5.14 a 5.16.

Tabla 5.12. Planificación de experimentos de electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con NET en medio cloruro.

Exp.	j^* , mA cm^{-2}	Carga eléctrica*, A h dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de NET, mg dm^{-3}	Concentración de NaCl, mg dm^{-3}	T, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
EC-44	1,01	0,0053	Continuo	4,0	100	2450	25	19,5
EC-45	1,39	0,0073	Continuo	4,0	100	2450	25	19,5
EC-46	2,26	0,0119	Continuo	4,0	100	2450	25	19,5
EC-47	3,65	0,0192	Continuo	4,0	100	2450	25	19,5
EC-48	1,35	0,0071	Continuo	4,0	50	2450	25	19,5
EC-49	1,43	0,0075	Continuo	4,0	150	2450	25	19,5
EC-50	1,42	0,0075	Continuo	4,0	200	2450	25	19,5
EC-51	1,35	0,0071	Continuo	1,0	100	2450	25	19,5
EC-52	1,35	0,0071	Continuo	2,3	100	2450	25	19,5
EC-53	1,44	0,0076	Continuo	3,0	100	2450	25	19,5
EC-54	1,41	0,0072	Continuo	4,7	100	2450	25	19,5
EC-55	1,46	0,0077	Continuo	6,2	100	2450	25	19,5
EC-56	1,38	0,0072	Continuo	8,1	100	2450	25	19,5
EC-57	1,35	0,0071	Continuo	10,7	100	2450	25	19,5
EC-58-(1)	1,42	0,0074	Continuo	4,0	100	300	25	19,5
EC-58-(2)	1,42	0,0074	Continuo	4,0	100	300	25	19,5
EC-59	1,45	0,0077	Continuo	4,0	100	4900	25	19,5
EC-60	1,42	-	Discontinuo**	4,1	100	2450	25	53,9

j: densidad de corriente, T: temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

** Volumen de agua residual: $1,5 \text{ dm}^3$.

Tabla 5.13. Planificación de experimentos de electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con NET en medio sulfato.

Exp.	j^* , mA cm^{-2}	Carga eléctrica*, A h dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de NET, mg dm^{-3}	Concentración de Na_2SO_4 , mg dm^{-3}	T, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
EC-61	0,85	0,0047	Continuo	4,0	100	3000	25	19,5
EC-62	1,15	0,0064	Continuo	4,0	100	3000	25	19,5
EC-63	1,43	0,0079	Continuo	4,0	100	3000	25	19,5
EC-64	2,25	0,0125	Continuo	4,0	100	3000	25	19,5
EC-65	3,05	0,0170	Continuo	4,0	100	3000	25	19,5
EC-66	1,42	0,0079	Continuo	4,0	50	3000	25	19,5
EC-67	1,43	0,0079	Continuo	4,0	75	3000	25	19,5
EC-68	1,42	0,0079	Continuo	4,0	150	3000	25	19,5
EC-69	1,43	0,0079	Continuo	4,0	200	3000	25	19,5
EC-70	1,43	0,0080	Continuo	1,2	100	3000	25	19,5
EC-71	1,43	0,0080	Continuo	2,1	100	3000	25	19,5
EC-72	1,45	0,0076	Continuo	2,8	100	3000	25	19,5
EC-73	1,43	0,0080	Continuo	4,5	100	3000	25	19,5
EC-74	1,43	0,0080	Continuo	6,0	100	3000	25	19,5
EC-75	1,42	0,0079	Continuo	9,1	100	3000	25	19,5
EC-76	1,42	0,0079	Continuo	11,0	100	3000	25	19,5
EC-77	1,42	0,0076	Continuo	4,0	100	100	25	19,5
EC-78	1,45	0,0081	Continuo	4,0	100	1500	25	19,5
EC-79	1,44	0,0080	Continuo	4,0	100	5000	25	19,5

j: densidad de corriente, T: temperatura. * Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Tabla 5.14. Planificación de experimentos de coagulación química en continuo de aguas residuales contaminadas con NET en medio cloruro.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de NET, mg dm^{-3}	Concentración de NaCl, mg dm^{-3}	T, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
CQ-20	7	Continuo	6,5	100	2450	25	19,5
CQ-21	10	Continuo	6,5	100	2450	25	19,5
CQ-22	15	Continuo	6,5	100	2450	25	19,5
CQ-23	30	Continuo	6,5	100	2450	25	19,5
CQ-24	15	Continuo	6,5	50	2450	25	19,5
CQ-25	15	Continuo	6,5	150	2450	25	19,5
CQ-26	15	Continuo	6,5	200	2450	25	19,5
CQ-27	15	Continuo	0,8	100	2450	25	19,5
CQ-28	15	Continuo	1,0	100	2450	25	19,5
CQ-29	15	Continuo	2,0	100	2450	25	19,5
CQ-30	15	Continuo	4,0	100	2450	25	19,5
CQ-31	15	Continuo	5,6	100	2450	25	19,5
CQ-32	15	Continuo	8,9	100	2450	25	19,5
CQ-33	15	Continuo	11,0	100	2450	25	19,5
CQ-34	15	Continuo	11,6	100	2450	25	19,5
CQ-35	15	Continuo	12,0	100	2450	25	19,5
CQ-36	15	Continuo	13,0	100	2450	25	19,5
CQ-37	15	Continuo	6,5	100	300	25	19,5
CQ-38	15	Continuo	6,5	100	750	25	19,5
CQ-39	15	Continuo	6,5	100	1500	25	19,5
CQ-40	15	Continuo	6,5	100	4900	25	19,5
CQ-41	-	Discontinuo**	10,3	100	2450	25	53,9

T: temperatura. * Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud. ** Volumen de agua residual: $2,0 \text{ dm}^3$; Velocidad de adición de aluminio: $2,20 \text{ mg dm}^{-3} \text{min}^{-1}$.

Tabla 5.15. Planificación de experimentos de coagulación química de aguas residuales contaminadas con NET en medio sulfato.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm ⁻³	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de NET, mg dm ⁻³	Concentración de Na ₂ SO ₄ , mg dm ⁻³	T, °C	Caudal, dm ³ h ⁻¹
CQ-42	5	Continuo	6,5	100	3000	25	19,5
CQ-43	7	Continuo	6,5	100	3000	25	19,5
CQ-44	10	Continuo	6,5	100	3000	25	19,5
CQ-45	15	Continuo	6,5	100	3000	25	19,5
CQ-46	30	Continuo	6,5	100	3000	25	19,5
CQ-47	15	Continuo	6,5	50	3000	25	19,5
CQ-48	15	Continuo	6,5	150	3000	25	19,5
CQ-49	15	Continuo	6,5	200	3000	25	19,5
CQ-50	15	Continuo	0,9	100	3000	25	19,5
CQ-51	15	Continuo	2,0	100	3000	25	19,5
CQ-52	15	Continuo	10,0	100	3000	25	19,5
CQ-53	15	Continuo	10,8	100	3000	25	19,5
CQ-54	15	Continuo	11,0	100	3000	25	19,5
CQ-55	15	Continuo	6,5	100	100	25	19,5
CQ-56	15	Continuo	6,5	100	6000	25	19,5

T: Temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Tabla 5.16. Planificación de experimentos de coagulación química en discontinuo (en la instalación de jar test) de aguas residuales contaminadas con NET en medio cloruro.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm ⁻³	pH inicial*	Concentración de NET, mg dm ⁻³	Concentración de NaCl, mg dm ⁻³	T, °C
CQJT-22	5	6,5	100	2450	25
CQJT-23	7,5	6,5	100	2450	25
CQJT-24	10	6,5	100	2450	25
CQJT-25	15	6,5	100	2450	25
CQJT-26	25	6,5	100	2450	25

T: Temperatura.

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

5.3.3. Estudio del proceso de coagulación asistida electroquímicamente de aguas residuales sintéticas contaminadas con Negro de Eriocromo T

En este apartado se describe el proceso de electrocoagulación para el tratamiento de aguas contaminadas con NET, habiéndose dividido en tres subapartados para conseguir una mayor claridad expositiva. En primer lugar se ha estudiado el comportamiento general del proceso en modo de operación continuo; seguidamente, la influencia de los principales parámetros que influyen en el mismo, en modo de operación continuo y, por último, se ha descrito la influencia del modo de operación (continuo o discontinuo) en este proceso.

i) Comportamiento general en el proceso de electrocoagulación en continuo

Las Figuras 5.45 y 5.46 muestran los cambios en los principales parámetros obtenidos en dos experimentos típicos de electrocoagulación en continuo de aguas residuales contaminadas con NET.

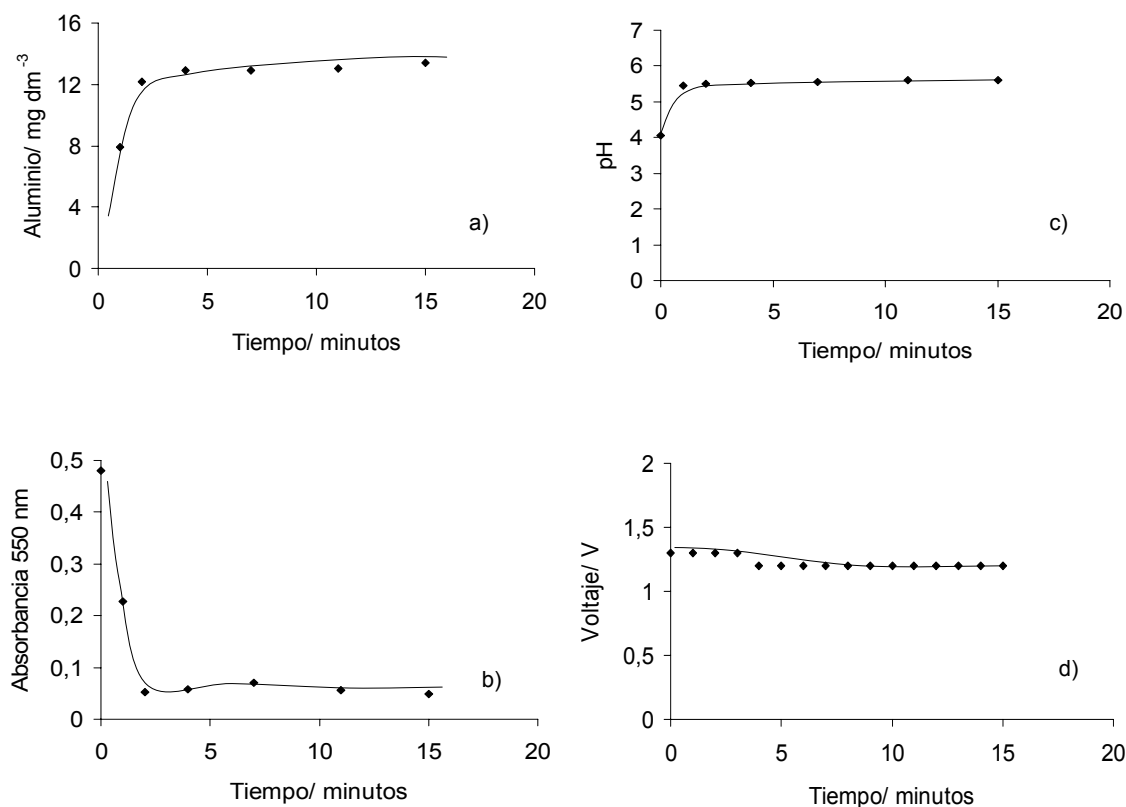


Figura 5.45. Respuestas dinámicas de concentración de aluminio, absorbancia, pH y voltaje generadas en un experimento típico de electrocoagulación en continuo de un agua contaminada con NET. Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; pH inicial: 4,0; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

Como se puede observar, tanto la concentración de aluminio como el pH aumentan durante un experimento, como consecuencia de los procesos químicos y electroquímicos que ocurren en la celda. Como era de esperar, las cantidades de aluminio generadas exceden de la cantidad teórica estimada mediante la ley de Faraday, siendo este hecho indicativo de la importancia de los procesos de disolución química de los electrodos de aluminio.

El aumento de la fuerza iónica provoca una reducción en la resistencia del electrolito, y esto hace que disminuya el potencial de la celda. Asimismo, la presencia de aluminio favorece la combinación de las moléculas de colorante para formar compuestos insolubles y, como consecuencia, disminuye el color del efluente. Todos estos parámetros alcanzan un valor de estado estacionario para un tiempo al menos diez veces superior al tiempo de residencia hidráulico de la celda (19 segundos).

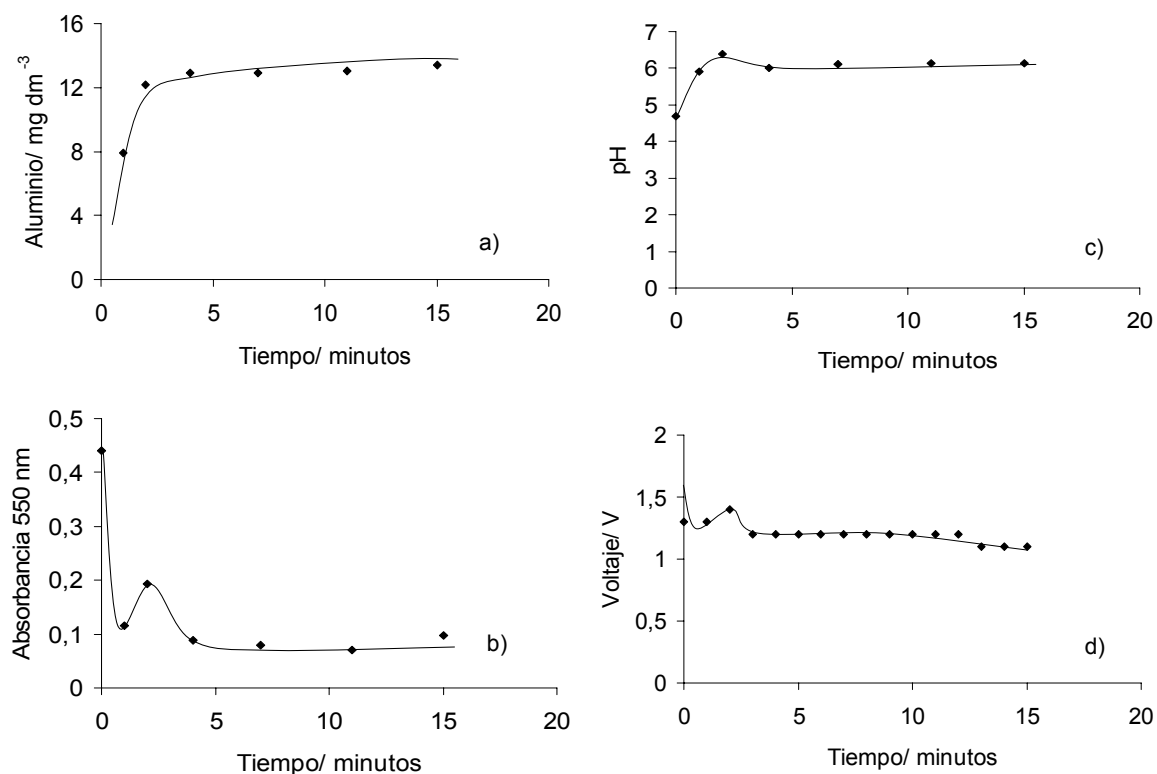


Figura 5.46. Respuestas dinámicas de concentración de aluminio, absorbancia, pH y voltaje obtenidas en un experimento de electrocoagulación. Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; pH inicial: 4,7; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

La principal diferencia entre ambos experimentos es la presencia de un máximo en la absorbancia en el segundo experimento (Figura 5.46). Este máximo no se corresponde con un cambio en la concentración total de aluminio añadida al sistema, y se observa en aquellos experimentos en los que el pH de estado estacionario está próximo a la neutralidad (intervalo de 6 a 8). Sin embargo, si se observa un cambio similar en la respuesta dinámica del pH y la conductividad, siendo esta observación indicativa de cambios en las especies de aluminio presentes en el electrolito (la formación de un precipitado de hidróxido metálico da lugar a un aumento del potencial de la celda y del pH). De acuerdo con la *Dinámica de Procesos*, este tipo de respuesta dinámica (respuesta subamortiguada) es característica de

procesos complejos, y podría ser explicada por la coexistencia de dos mecanismos de coagulación simultáneos. Esta cuestión será discutida en detalle más adelante.

ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en el proceso de electrocoagulación en continuo

La Figura 5.47 muestra la influencia del pH en la decoloración electroquímica de una disolución de colorante azoico. Se puede observar que sólo se alcanzan eliminaciones de contaminante elevadas a pH ácidos, y el porcentaje de eliminación de contaminante decrece bruscamente a partir de pH 6. Asimismo, se observa que en la zona de pHs ácidos existen dos máximos de porcentaje de eliminación, uno en torno a pH 2, y el otro a pHs cercanos a 6.

Para explicar estas observaciones, se hace necesario tener en cuenta la naturaleza de las especies de aluminio generadas, así como la estructura del NET en cada intervalo de pHs. Así, en el intervalo de pHs ácidos los cationes de hidroxialuminio monoméricos son las especies predominantes, mientras que a pHs menos ácidos y cercanos a la neutralidad, estas especies coexisten con el precipitado amorfo de hidróxido de aluminio, y también con especies catiónicas poliméricas. Como resultado, se forman precipitados cargados positivamente. La carga de estos precipitados cambia a negativa cuando aumenta el pH, y a pH fuertemente alcalino las principales especies en el medio son los aniones monoméricos. De esta manera, las observaciones experimentales pueden ser explicadas en términos de los mecanismos de coagulación:

- El máximo de eficacia observado para pHs próximos a 2 puede explicarse mediante el enlace de hidroxocaciones monoméricas de aluminio a los grupos negativos de las moléculas de NET ($-\text{SO}_3^-$) y a la subsiguiente formación de compuestos de reducida solubilidad.
- Las elevadas eliminaciones de NET alcanzadas a pHs ligeramente ácidos (cercanos a 6) pueden justificarse en base al enlace de los grupos negativos de las moléculas de NET ($-\text{SO}_3^-$, principalmente) a los sitios positivamente cargados (quimisorción) de las partículas de precipitado de hidróxido de aluminio, y también al enlace de estos grupos ($-\text{SO}_3^-$) a cationes poliméricos de hidroxialuminio. Este mecanismo se puede combinar con la neutralización de cargas, dado que en el sistema también existen cationes monoméricos y poliméricos.

- Para pHs superiores a 7 no se observa eliminación de color, ya que bajo esas condiciones de pH las fuerzas de repulsión inhiben los mecanismos de adsorción y enlace. Así, en este intervalo de pHs, las especies de aluminio predominantes son los aniones monoméricos de hidroxialuminio y los precipitados cargados negativamente, y la molécula de NET se encuentra incluso más negativamente cargada.

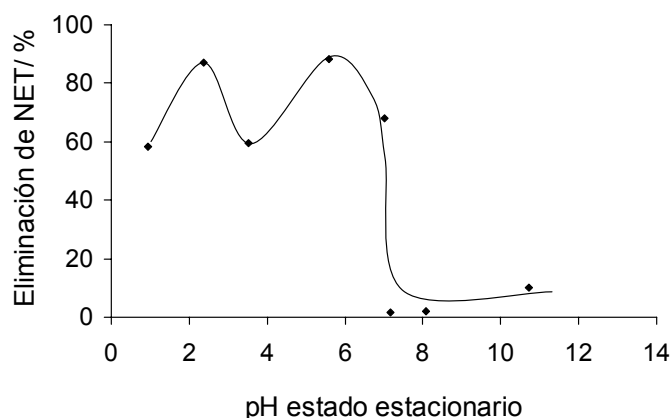


Figura 5.47. Influencia del pH en la eliminación de NET en el proceso de electrocoagulación en continuo. Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

Es importante destacar el cambio brusco en la eliminación de NET que se observa para valores de pH superiores a 6. Estos cambios dan lugar a inestabilidad en las respuestas dinámicas, como se observa en la Figura 5.48, que muestra la respuesta dinámica de dos experimentos llevados a cabo en condiciones experimentales muy similares. El experimento que alcanza un valor de pH estado estacionario por debajo de 6 obtiene una elevada eliminación de color, mientras que el otro experimento alcanza un valor de pH ligeramente superior a 6, y obtiene una menor eliminación de NET.

Esta observación puede ser explicada teniendo en cuenta que en esta zona de pH (cercano a la neutralidad), las especies catiónicas monoméricas y poliméricas coexisten con el precipitado cargado positivamente. De esta manera, un ligero aumento de pH puede dar lugar a un aumento importante en la relación de precipitados y también a una menor carga positiva de los precipitados. Como consecuencia, los mecanismos de neutralización de cargas y de adsorción estarán desfavorecidos, y pequeños cambios de pH influirán de forma importante en la eficacia del proceso.

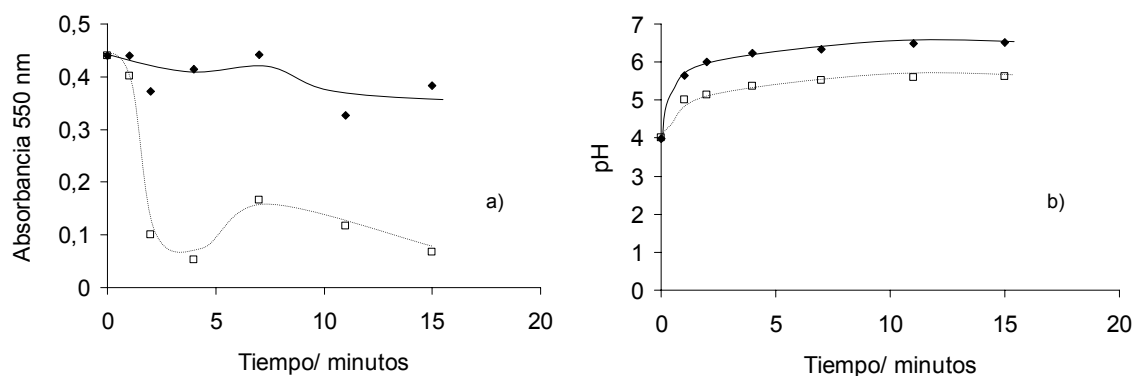


Figura 5.48. Respuestas dinámicas de la absorbancia y el pH, obtenidas en dos experimentos de electrocoagulación. Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: $300 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$. \blacklozenge Experimento EC-58-(1), \square Experimento EC-58-(2) de la Tabla 5.12.

La Figura 5.49 muestra la influencia de la concentración inicial de NET en la eficacia del proceso continuo de electrocoagulación. Se puede observar que la eliminación de NET se mantiene, inicialmente, prácticamente constante para valores pequeños de concentración de NET, y disminuye notablemente para concentraciones superiores a 100 mg dm^{-3} . Este comportamiento indica la importancia del mecanismo de neutralización de cargas en la coagulación de NET (por la adsorción de NET en sitios cargados positivamente o por la combinación de NET con cationes). Si el número de sitios cargados positivamente (o de cationes) está por debajo de los requerimientos estequiométricos de NET, el porcentaje de eliminación de colorante desciende, debido a que las moléculas de NET sobrantes permanecen en disolución. La Figura 5.49 también sugiere que el proceso de floculación no es importante en la eliminación de este colorante (en las condiciones de operación estudiadas), al contrario de lo que se ha observado en el proceso de coagulación de suspensiones contaminadas con caolinita.

En la Figura 5.50 se muestra la influencia de la carga eléctrica aplicada (Q) y, por tanto, de la concentración de aluminio adicionada en el proceso de electrocoagulación en continuo. En estos experimentos el caudal (q) se mantuvo constante. De esta forma, para modificar la carga eléctrica aplicada (I/q) se modificó la intensidad de corriente (I) en cada experimento. Por tanto, las condiciones hidrodinámicas se pueden considerar prácticamente constantes en todos los casos, excepto por la formación de burbujas debido a la evolución de oxígeno o hidrógeno. Se puede observar que la eliminación de NET aumenta con la carga eléctrica aplicada hasta un valor determinado (aproximadamente $0,008 \text{ A h dm}^{-3}$), a partir del cual se estabiliza.

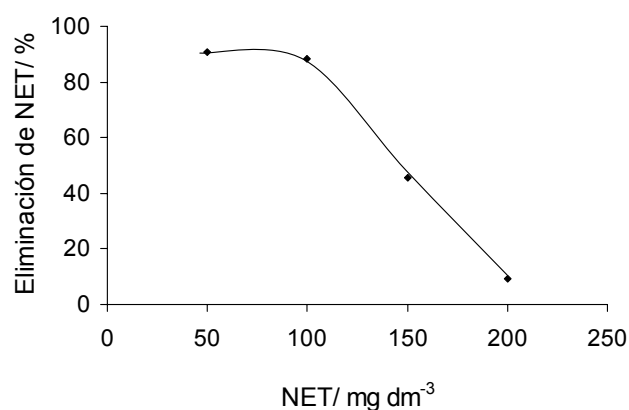


Figura 5.49. Eliminación de NET alcanzada en estado estacionario en función de la concentración inicial de NET en experimentos de electrocoagulación. Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

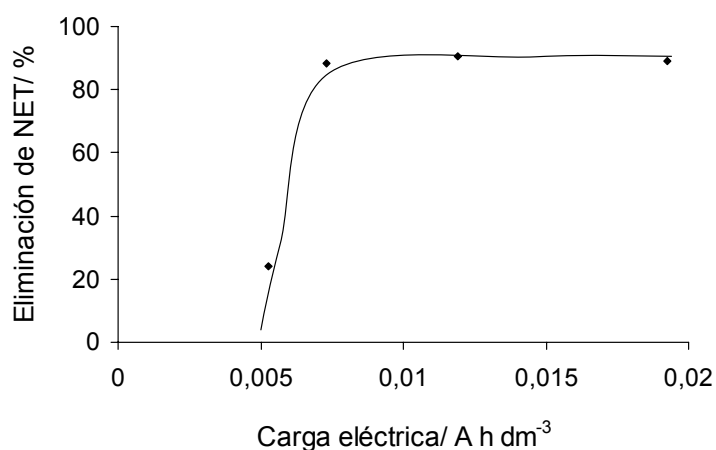


Figura 5.50. Influencia de la carga eléctrica aplicada en el proceso de electrocoagulación en modo de operación continuo. Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; Temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$.

Este comportamiento es indicativo de la existencia de una cantidad estequiométrica de aluminio, necesaria para tratar una determinada cantidad de NET, y sugiere que los mecanismos de coagulación predominantes pueden ser la neutralización de cargas, por interacción entre las moléculas de NET y las especies catiónicas de aluminio para formar compuestos de solubilidad reducida, o la adsorción de los colorantes en la superficie de precipitados de hidróxido de aluminio positivamente cargados. Por tanto, la adición de cantidades de aluminio por debajo de la relación estequiométrica da lugar a un descenso en la eficacia. Estos mecanismos también están de acuerdo con la observación de que un exceso de agente coagulante no da lugar a un descenso en la eficacia del proceso.

Por otro lado, en la Figura 5.51 se muestra la influencia de la concentración de electrolito (NaCl). Se observa que la concentración de sal no parece influir de forma importante en el proceso de electrocoagulación, aunque existe un ligero aumento de la eficacia con la concentración de electrolito. Estas observaciones, son indicativas de que el mecanismo de compresión de la doble capa por aumento de la fuerza iónica no juega un papel importante en la eliminación de NET, al menos en el intervalo de concentración de sal estudiado. Asimismo, se observa que el potencial de celda disminuye con la concentración de electrolito, debido a la disminución de caídas óhmicas, lo que indica que para minimizar costes es importante aplicar ésta tecnología al tratamiento de aguas en las que la conductividad sea elevada.

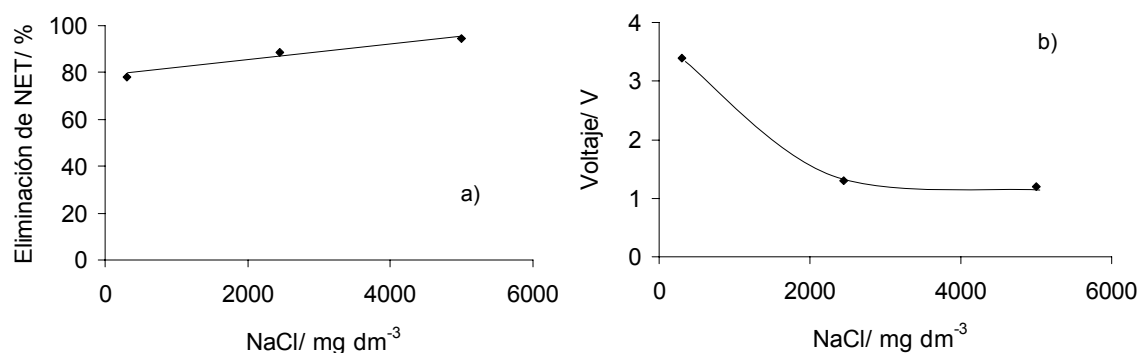


Figura 5.51. Influencia de la concentración de electrolito soporte (NaCl .) en el proceso de electrocoagulación en continuo. Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} .

La Figura 5.52 muestra la influencia del electrolito soporte en el proceso de electrocoagulación, en función de la concentración inicial de NET. Se observa que en medio sulfato se obtienen mejores resultados que en medio cloruro, al existir en el primero un descenso menos pronunciado de la eficacia con el aumento de la concentración de NET que en el segundo.

Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que las especies de aluminio generadas están influenciadas por el tipo de iones presentes en el medio. Así, en presencia de sulfatos en el medio se favorece la generación de precipitados de hidróxido de aluminio y, por tanto, la adsorción de moléculas de NET sobre los mismos. En cambio, en medio cloruro está favorecida la presencia de especies solubles de aluminio y, por tanto,

predomina el mecanismo de neutralización por enlace de estas especies con las moléculas de NET.

Por último, en la Figura 5.53 se muestra la influencia del electrolito soporte en el proceso de electrocoagulación, en función de la carga eléctrica aplicada. Se observa que los resultados obtenidos en ambos medios soporte son muy similares, aunque en presencia de sulfatos en el medio se alcanzan eficacias ligeramente superiores. La explicación es similar a la aportada en el estudio de la influencia de la concentración de NET, es decir, en medio sulfato, se favorece la formación de precipitados de hidróxido de aluminio, y por tanto, en este medio se consiguen eficacias de eliminación ligeramente superiores, debido a la adsorción de las moléculas de NET sobre los precipitados.

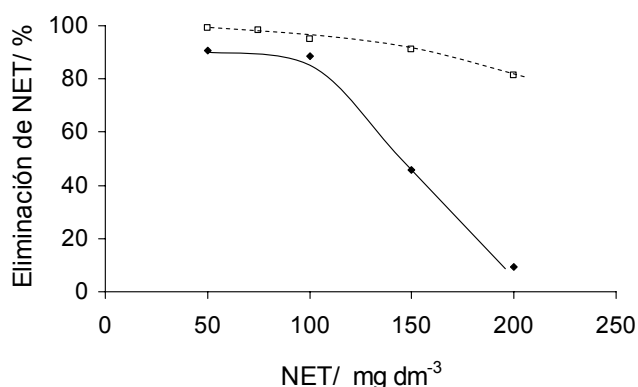


Figura 5.52. Influencia del tipo de electrolito soporte en el proceso de electrocoagulación en continuo. Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: \blacklozenge $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$, \square $3000 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

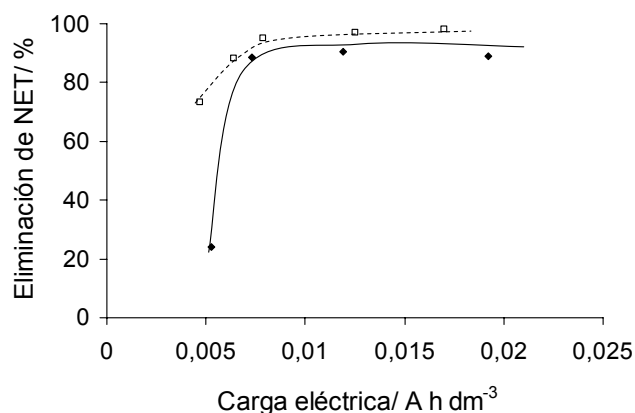


Figura 5.53. Influencia de la carga eléctrica aplicada y del tipo de electrolito soporte en el proceso de electrocoagulación. Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$; Medio soporte: \blacklozenge $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$, \square $3000 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente

La Figura 5.54 muestra la comparación entre los procesos continuo y discontinuo de electrocoagulación de aguas residuales sintéticas contaminadas con NET, en función de la concentración de aluminio generada en el proceso. Se puede observar que en ambos modos de operación se obtienen porcentajes de eliminación de NET muy similares.

En base a estas observaciones se puede concluir que en el proceso de electrocoagulación de disoluciones de NET, el modo de operación (continuo o discontinuo) no influye de forma importante sobre la eficacia del proceso, si ambos operan en condiciones similares de concentración de aluminio adicionada y pH (al menos en las condiciones de operación estudiadas).

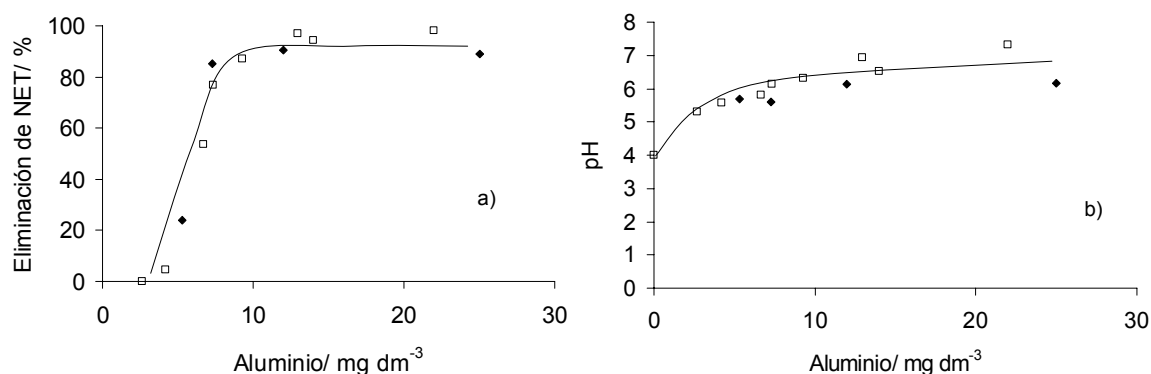


Figura 5.54. Comparación entre los procesos de electrocoagulación en modos de operación continuo y discontinuo. Temperatura: 25 °C; Concentración de NET: 100 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl. ♦ Proceso continuo, Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹, pH inicial ~ 4,0. □ Proceso discontinuo, pH inicial: 4,0; Densidad de corriente ~ 1,4 mA cm⁻²; Caudal: 53,9 dm³ h⁻¹; Volumen: 1,5 dm³; Tiempo: 18 minutos.

5.3.4. Estudio comparativo de los procesos de coagulación asistida electroquímicamente y coagulación convencional

Una vez descrito el proceso de electrocoagulación en el tratamiento de aguas contaminadas con NET, en este apartado se realiza un estudio comparativo del proceso electroquímico con el proceso de dosificación convencional. Para una mayor claridad expositiva, este apartado se ha dividido en tres partes diferenciadas: en primer lugar, se

describe el comportamiento general de ambos procesos en modo de operación continuo; seguidamente, la influencia de los principales parámetros en ambos procesos, en el mismo modo de operación (continuo) y, por último, se estudia la influencia del modo de operación y del modo de adición de aluminio (instantáneo o progresivo) en el proceso convencional de coagulación química.

i) Comportamiento general en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo

Con objeto de comparar la respuesta dinámica observada en los experimentos de coagulación química y electroquímica, se realizaron varios ensayos preliminares para alcanzar concentraciones de aluminio y pHs similares en estado estacionario.

Las figuras 5.55 y 5.56 muestran las respuestas dinámicas típicas observadas en varios experimentos de coagulación química y electroquímica en continuo, en el tratamiento de aguas contaminadas con NET, en medios sulfato y cloruro como electrolito soporte.

En las figuras 5.55a y 5.56a se puede observar que el tiempo para alcanzar la concentración de aluminio de estado estacionario es menor en los procesos químicos y, en ambos casos, éste es menor de diez veces el tiempo de residencia hidráulico del reactor (19 segundos). En las figuras 5.55b y 5.56b, se observa que los cambios obtenidos en el pH en los procesos químicos y electroquímicos son diferentes: en el proceso electroquímico el pH aumenta durante los experimentos, y en el proceso de dosificación química éste disminuye.

En las figuras 5.55c y 5.56c se puede observar que ambos procesos son capaces de disminuir el color de las disoluciones de NET. Sin embargo, para concentraciones similares de aluminio adicionadas, la eficacia de los procesos depende de forma importante del pH de estado estacionario alcanzado. Así, en medio sulfato (Figura 5.55c) se obtienen elevadas eliminaciones de color en el experimento electroquímico que alcanza un pH de estado estacionario menor de 6 (pH inicial 4,1), y en el experimento químico en el que el pH de estado estacionario es inferior a 5 (pH inicial 6,0). Los peores resultados fueron obtenidos en el experimento electroquímico que alcanzó un valor de pH superior a 7. En medio cloruro (Figura 5.56c) se obtuvieron buenos resultados de eliminación de color en los experimentos químicos y electroquímicos que alcanzaron pHs de estado estacionario menores que 6. Como se puede observar, en las figuras 5.55c y 5.56c, se obtienen respuestas subamortiguadas en varios experimentos (oscilaciones en la evolución de la absorbancia con el tiempo). Este comportamiento es característico de procesos complejos, y podría ser

explicado mediante la coexistencia de los dos mecanismos predominantes de coagulación y por la fuerte influencia de las especies de aluminio generadas (que dependen del pH y la concentración de aluminio principalmente).

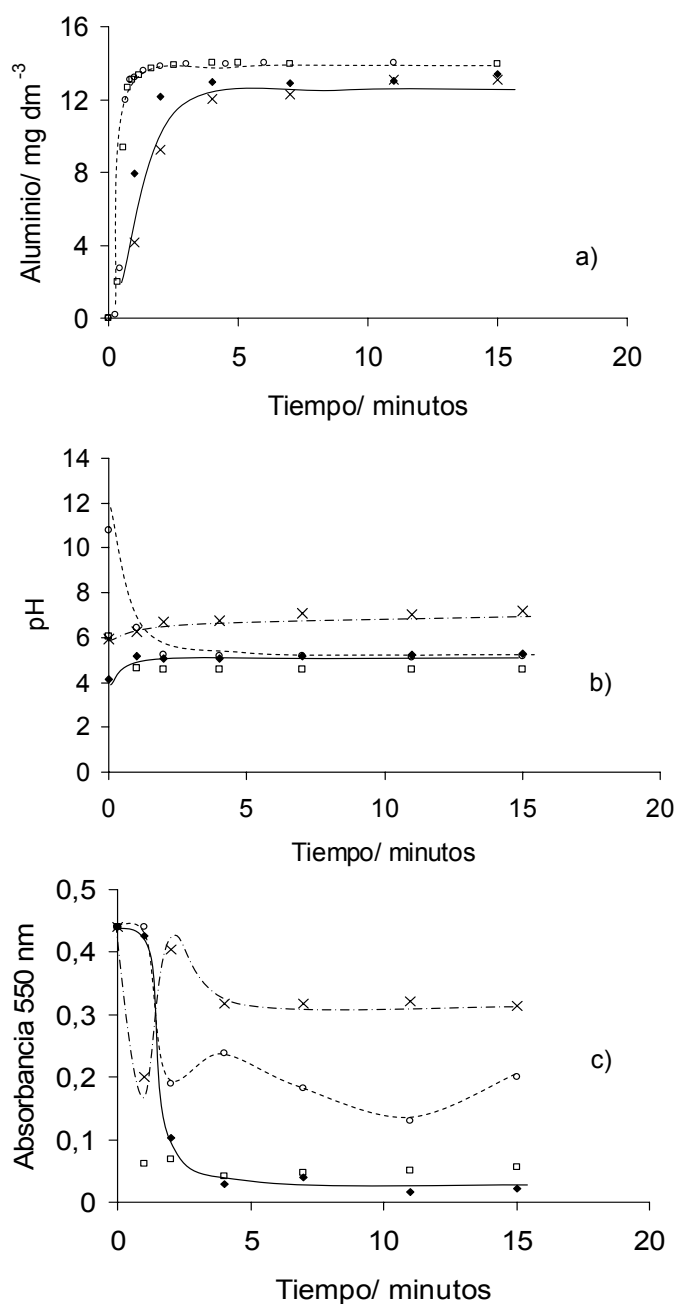


Figura 5.55. Respuestas dinámicas de concentración de aluminio, pH y absorbancia obtenidos en varios experimentos de coagulación química y electroquímica en continuo, en el tratamiento de aguas contaminadas con NET en medio sulfato. Temperatura: 25°C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de NET: 100 mg dm⁻³; Electrolito soporte: Na₂SO₄ 3000 mg dm⁻³. Experimentos electroquímicos: Densidad de corriente ~ 1,4 mA cm⁻², ◆ pH inicial: 4,1; × pH inicial: 6,0. Experimentos químicos: □ pH inicial: 6,5; ○ pH inicial: 10,8.

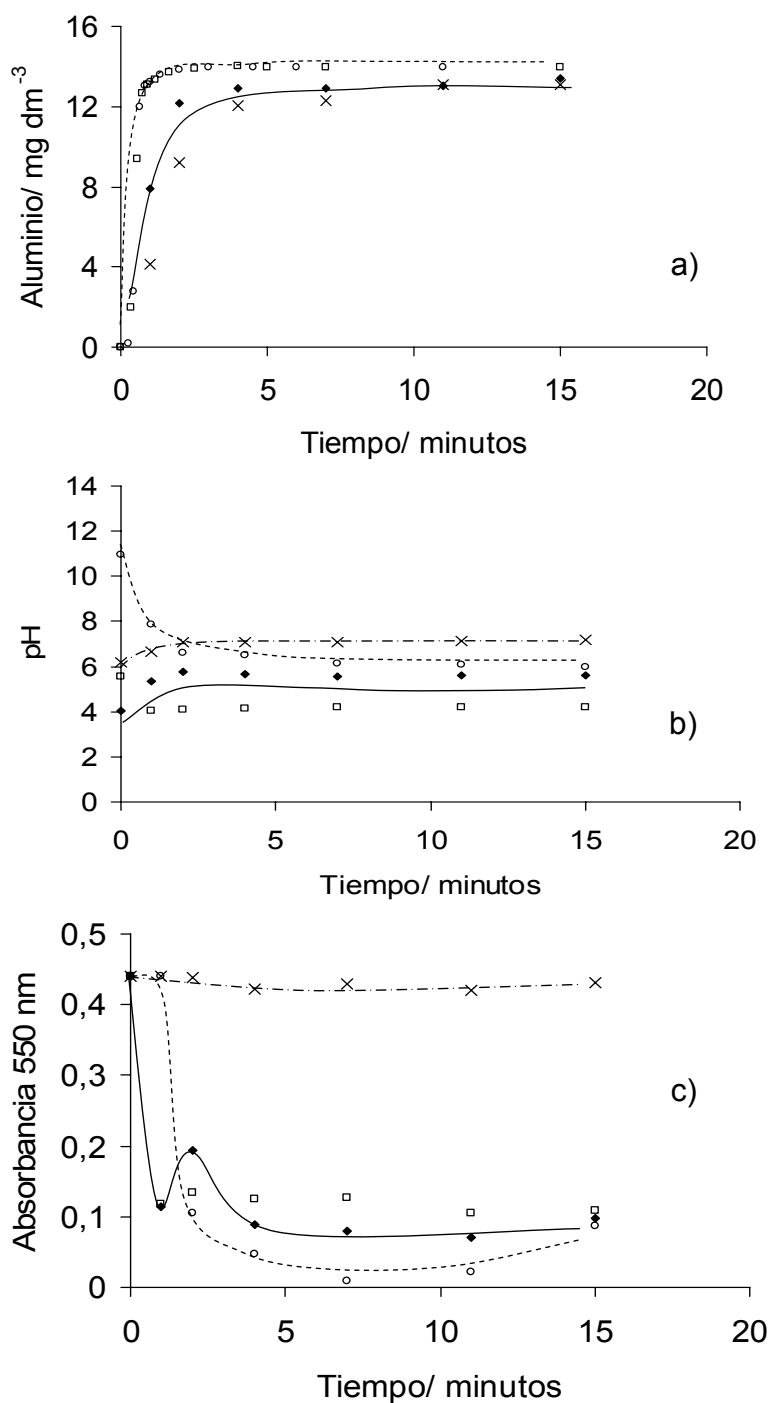


Figura 5.56. Respuestas dinámicas de concentración de aluminio, pH y absorbancia obtenidos en varios experimentos de coagulación química y electroquímica en continuo, en el tratamiento de aguas contaminadas con NET en medio cloruro. Temperatura: 25°C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de NET: 100 mg dm⁻³; Electrolito soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³. Experimentos electroquímicos: Densidad de corriente ~ 1,4 mA cm⁻², ♦ pH inicial: 4,0, × pH inicial: 6,2. Experimentos químicos: □ pH inicial: 5,6; ○ pH inicial: 11,0.

ii) Influencia de los parámetros de operación en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo

Para determinar la influencia de los principales parámetros en la eficacia de los procesos de coagulación química y electroquímica se realizaron varios experimentos. Los experimentos fueron planificados con el objetivo de alcanzar los mismos valores de pH y concentración de aluminio en estado estacionario. Esto justifica que los pH iniciales de las disoluciones de NET fuesen diferentes en los experimentos químicos y electroquímicos.

La Figura 5.57 muestra la influencia de la concentración inicial de NET en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo, en medios cloruro y sulfato para condiciones similares de pH y concentración de aluminio en estado estacionario. Se observa que existen dos comportamientos diferentes. En el proceso electroquímico la eliminación de NET decrece con el aumento de concentración de NET, y este efecto es más marcado en disoluciones que contienen iones cloruro. Por el contrario, en el proceso químico el porcentaje de eliminación mejora con el aumento de concentración de NET, siendo esta tendencia más señalada en medio sulfato (se alcanzan eficacias menores para pequeñas concentraciones de NET).

Estas diferencias se pueden justificar en términos de los distintos cambios de pH que tienen lugar en ambos procesos: el proceso químico tiende a disminuir el pH hasta valores inferiores a 5, circunstancias en las que predomina el mecanismo de coagulación de enlace de moléculas de NET a especies catiónicas de aluminio, mientras que el proceso electroquímico tiende a aumentar el valor de pH hasta valores cercanos a 6, condiciones en las que la eliminación de NET tiene lugar mediante un mecanismo de adsorción y/o por inmersión de moléculas de NET en partículas de precipitados de hidróxido.

En el proceso electroquímico, la eliminación de color disminuye con la concentración de NET debido a que en el mecanismo de adsorción, si el número de sitios activos (de los precipitados) cargados positivamente está por debajo de los requerimientos estequiométricos de NET, el exceso de NET no puede ser eliminado de la disolución. En este caso, las partículas de precipitado son suficientemente grandes para ser separadas y, por tanto, el subsiguiente proceso de floculación no es importante. Además, la formación de precipitados de hidróxido de aluminio está favorecida en medio sulfato, dando lugar a la promoción de la adsorción de las moléculas en los precipitados en este medio. Por esta razón, se obtienen mejores resultados en el proceso electroquímico en medio sulfato.

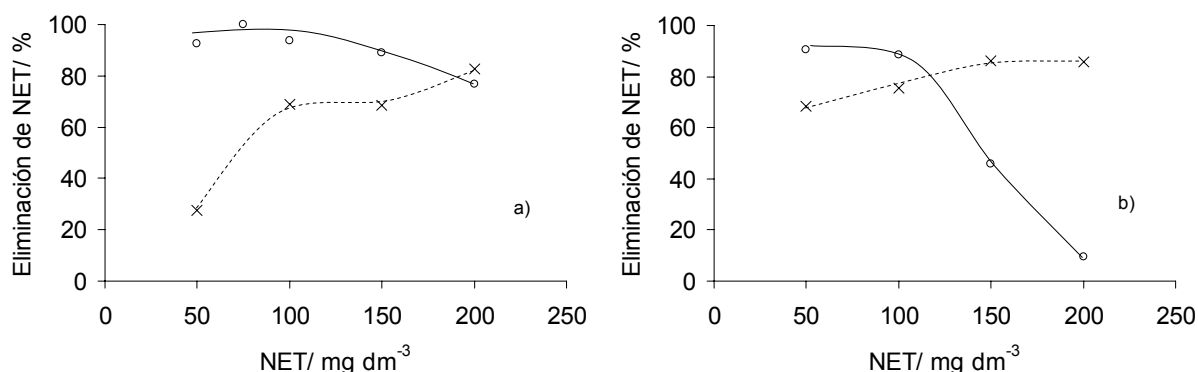


Figura 5.57. Comparación entre los experimentos químicos y electroquímicos de coagulación en continuo, influencia de la concentración inicial de NET. Temperatura: 25°C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. ○ Experimentos electroquímicos: Densidad de corriente ~ 1,4 mA cm⁻², pH inicial ~ 4,0. × Experimentos químicos: pH inicial ~ 6,5. Electrolito soporte: a) Na₂SO₄ 3000 mg dm⁻³, b) NaCl 2450 mg dm⁻³.

Por el contrario, en el proceso químico la eficacia aumenta con la concentración de NET, indicando que el proceso de floculación debe jugar un papel importante en este caso. El enlace de moléculas de NET a especies catiónicas de aluminio (monoméricas o poliméricas) conlleva la formación de especies de reducida solubilidad, aunque es necesaria la formación de partículas de mayor tamaño (por la agregación de pequeñas partículas), y este proceso de floculación está favorecido por el número de partículas en el sistema (Figura 5.58). De la misma manera, en medio cloruro está favorecido el mecanismo de enlace de NET a especies catiónicas de aluminio (debido a la prevalencia de especies solubles de aluminio) y, por tanto, en el proceso químico se alcanzan mejores resultados en el tratamiento de disoluciones que contienen iones cloruro.

Por otro lado, en la Figura 5.59 se muestra la influencia del pH en los procesos de coagulación en continuo. Se puede observar que las tecnologías química y electroquímica alcanzan porcentajes de eliminación de NET similares en medios cloruro y sulfato. Se obtienen mejores resultados a pHs ácidos. Existen dos máximos de eliminación de color, uno para pHs cercanos a 2, y el otro para valores de pHs próximos a 5-6, mientras que para pHs superiores a 7, prácticamente no se observa eliminación de color. En cuanto a las variaciones de pH, se observa que los experimentos de electrocoagulación dan lugar a ligeros aumentos en el pH (respecto al inicial), mientras que en el proceso químico, este parámetro disminuye con la adición de las disoluciones de aluminio (AlCl₃ y Al₂(SO₄)₃).

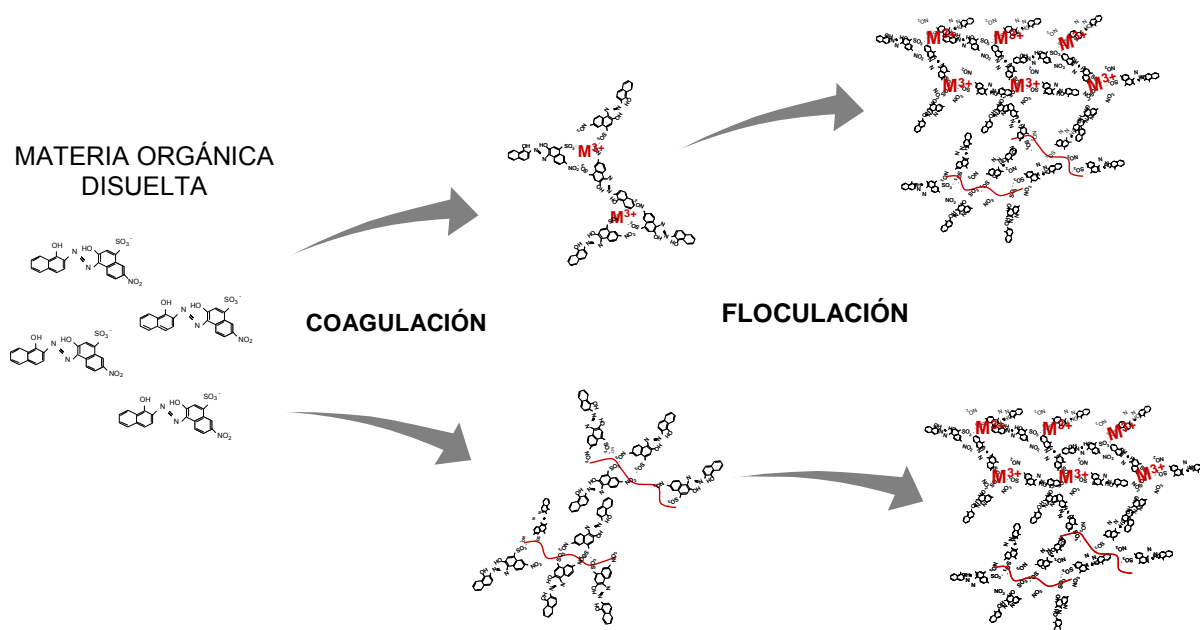


Figura 5.58. Esquema del proceso de floculación.

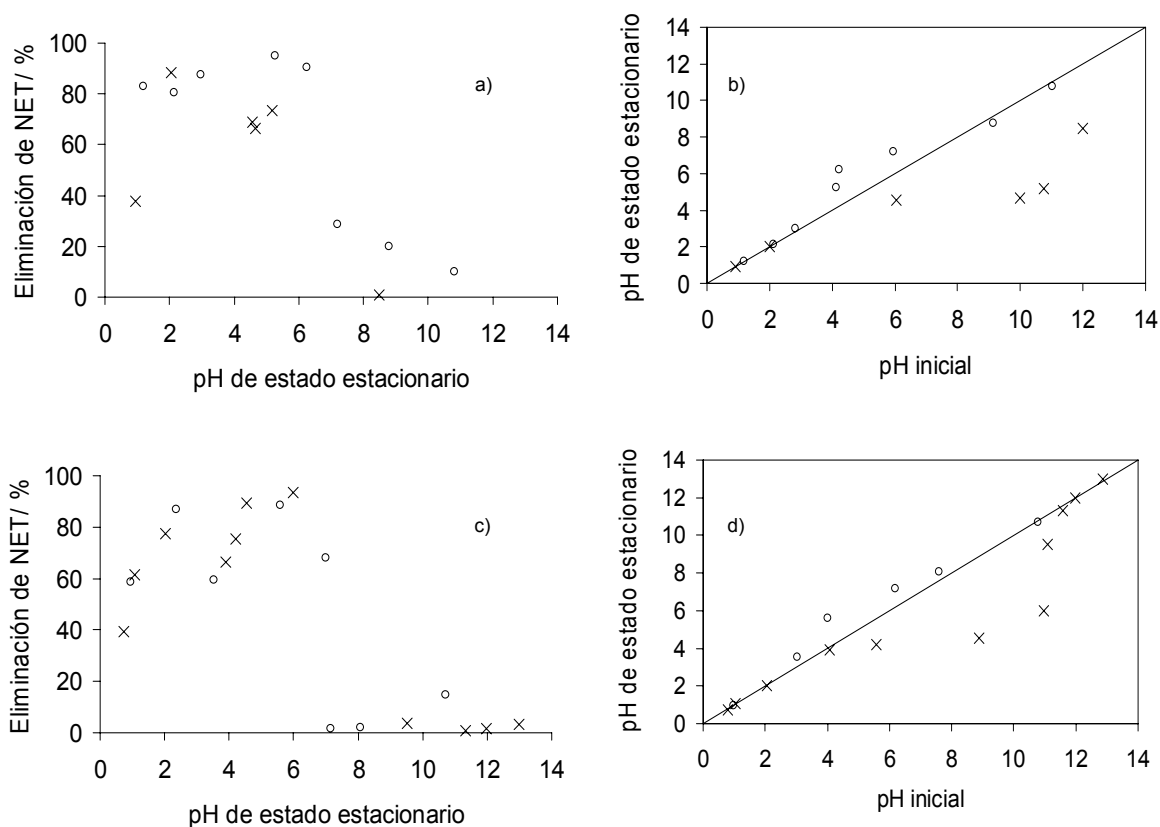


Figura 5.59. Influencia del pH de estado estacionario alcanzado en experimentos de coagulación química y electroquímica en continuo. Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} . ○ Experimentos electroquímicos: Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$. × Experimentos químicos. Electrolito soporte: a) y b) Na_2SO_4 3000 mg dm^{-3} , c) y d) NaCl 2450 mg dm^{-3} .

En la Figura 5.60 se muestra la variación de la eliminación de NET con la concentración de aluminio en los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación en medios sulfato y cloruro. Se puede observar que el tipo de electrolito soporte no tiene una influencia significativa en el caso del proceso electroquímico, alcanzándose valores de eliminación ligeramente superiores en medio sulfato. Un comportamiento diferente se observa en el proceso de coagulación químico: para elevadas concentraciones de aluminio el medio soporte no influye en la eficacia, mientras que para pequeños valores se obtienen mejores resultados en medio cloruro.

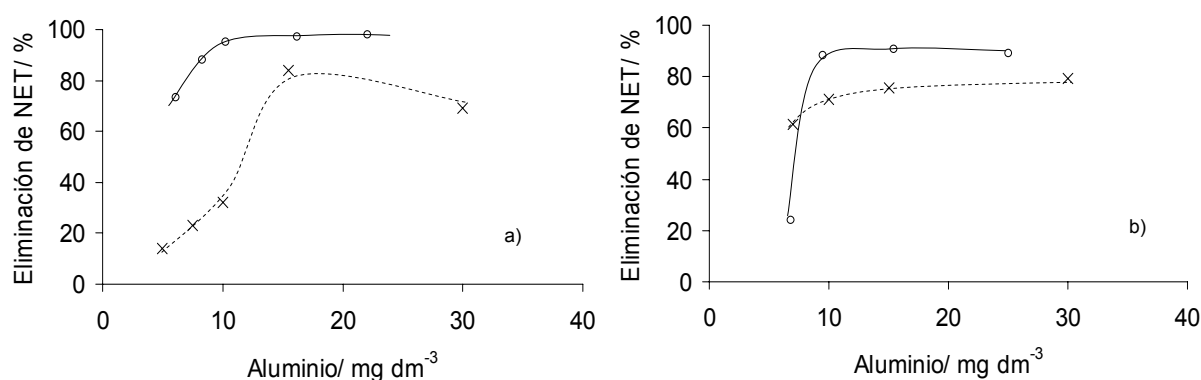


Figura 5.60. Comparación entre los procesos de coagulación química y electroquímica en función de la concentración de aluminio. Temperatura: 25°C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de NET: 100 mg dm⁻³. ○ Experimentos electroquímicos: pH inicial ~ 4,0. × Experimentos químicos: pH inicial ~ 6,5. Electrolito soporte: a) Na₂SO₄ 3000 mg dm⁻³, b) NaCl 2450 mg dm⁻³.

Por último, en la Figura 5.61 se muestra la influencia de la concentración de electrolito en los procesos de coagulación convencional y electroquímica, en medios sulfato y cloruro. Se puede observar que no existen diferencias importantes entre los experimentos llevados a cabo en medios cloruro y sulfato, y que la concentración de electrolito soporte no parece jugar un papel decisivo en los procesos de coagulación de disoluciones de NET. Teniendo en cuenta estos resultados, se puede descartar el mecanismo de compresión de la doble capa eléctrica por aumento de la fuerza iónica como un mecanismo importante de coagulación de NET.

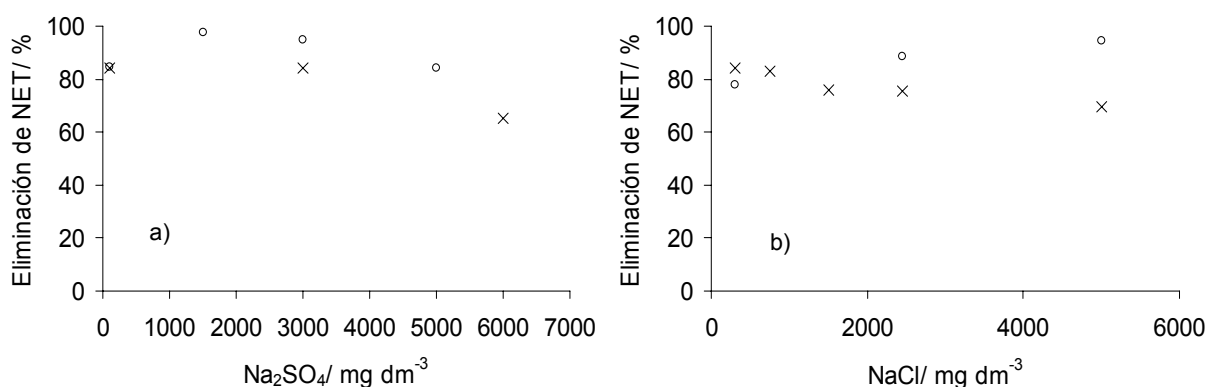


Figura 5.61. Influencia de la concentración de electrolito soporte en los experimentos de coagulación química y electroquímica. Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} . ○ Experimentos electroquímicos: Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; pH inicial $\sim 4,0$. × Experimentos químicos: pH inicial $\sim 6,5$. Electrolito soporte: a) Na_2SO_4 , b) NaCl .

iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación química

Para estudiar la influencia del modo de operación y de la forma de adicionar el aluminio, se han realizado dos tipos de experimentos de coagulación en discontinuo: los experimentos tipo jar test, en los que se adiciona todo el aluminio de forma instantánea, y los experimentos discontinuos con recirculación del efluente del reactor al tanque de alimentación, en los que el aluminio se adiciona progresivamente al agua residual. Los resultados de estos dos tipos de experimentos se han comparado con los obtenidos en procesos de coagulación operados en modo continuo. La Figura 5.62 muestra los resultados obtenidos en los diferentes tipos de experimentos.

Se observa que las mejores eliminaciones de NET se obtienen en los experimentos discontinuos de jar test, mientras que las peores eficacias se alcanzan en el proceso discontinuo con adición progresiva de aluminio. Las diferencias observadas pueden ser justificadas en términos de las diferentes especies de aluminio formadas. En el proceso de coagulación química, el mecanismo de coagulación predominante debe ser el enlace de cationes de hidroxialuminio (monoméricos y poliméricos) a los grupos aniónicos de las moléculas de NET, bajo las condiciones de pH típicas de los experimentos químicos (próximas a 5).

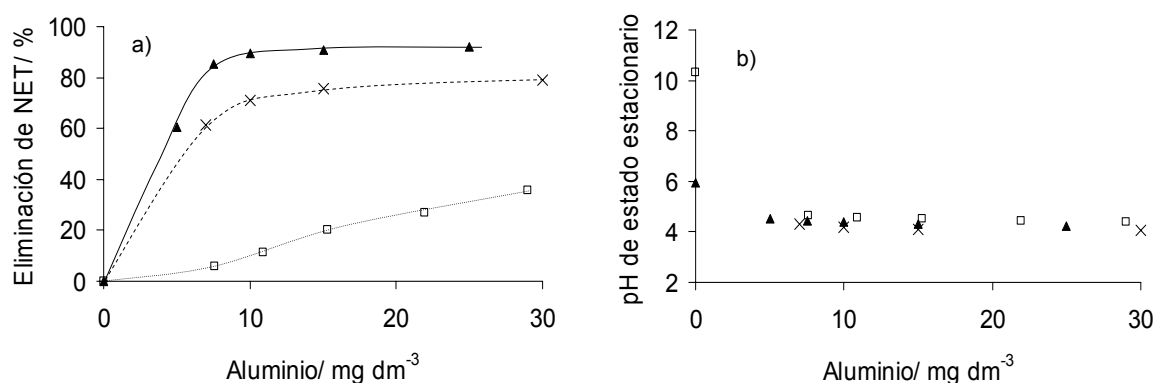


Figura 5.62. Influencia del modo de operación y el modo de adición de aluminio en el proceso de coagulación química de NET en medio cloruro. Temperatura: 25°C; Concentración de NET: 100 mg dm⁻³; Electrolito soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³. × Experimentos en continuo: pH inicial ~ 6,5; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹. □ Experimentos en discontinuo (con recirculación del efluente al tanque de alimentación), pH inicial: 10,3; Caudal: 53,9 dm³ h⁻¹. ▲ Experimentos en discontinuo (jar test), pH inicial ~ 6,5.

Así, en los experimentos de jar test (discontinuos), la adición de aluminio se lleva a cabo de una sola vez al inicio del experimento, y la disolución recibe toda la dosis de aluminio a un determinado tiempo. En los experimentos discontinuos con recirculación al tanque de alimentación, la adición de aluminio es progresiva (la disolución se recircula continuamente al reactor y la concentración de aluminio aumenta continuamente con el tiempo durante un experimento). Esto significa que para una dosis de aluminio dada, en los experimentos de jar test el aluminio adicionado puede formar una mayor proporción de especies poliméricas, ya que hay una mayor concentración de aluminio libre en el momento de la adición y, en consecuencia, el enlace de cationes poliméricos a moléculas de NET puede empezar en los experimentos de jar test para menores concentraciones de aluminio adicionadas. Por el contrario, en el proceso discontinuo con adición progresiva de aluminio, las especies de aluminio formadas pueden reaccionar con NET antes de subsiguientes adiciones de aluminio (en el próximo paso del agua residual a través de la celda) y, por tanto, en este caso puede predominar la existencia de especies monoméricas con respecto a las poliméricas, y el enlace de cationes poliméricos a moléculas de NET estará menos favorecido. El modo de operación continuo es una situación intermedia entre las dos formas de adición discontinuas y, en consecuencia, se obtienen resultados intermedios.

5.3.5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, en los que se ha estudiado el proceso de electrocoagulación para el tratamiento de disoluciones de Negro de Eriocromo T, así como su comparación con el método de coagulación convencional, pueden señalarse las siguientes conclusiones:

- El proceso de electrocoagulación con electrodos de aluminio ha sido empleado con éxito en el tratamiento de disoluciones de Negro de Eriocromo T. Las variables más importantes en el proceso son la concentración de aluminio suministrada y el pH del medio. Se obtienen elevadas eficacias para pequeños valores de carga eléctrica (y, por tanto, pequeños valores de concentración de aluminio) y, asimismo, sólo se obtienen altos porcentajes de eliminación a pHs de operación por debajo de 6. En el intervalo de pHs ácidos, se observan dos máximos de eficacia, uno a pHs cercanos a 2 y el otro a pHs próximos a 5-6. Los mecanismos de coagulación predominantes pueden explicar estas observaciones experimentales. En el intervalo de pHs fuertemente ácidos, el enlace de cationes de hidroxialuminio a los grupos ionizados de las moléculas de NET (dando lugar a la formación de compuestos de solubilidad reducida), y en el intervalo de pHs ligeramente ácidos y cercanos a la neutralidad, la adsorción de moléculas de NET sobre la superficie de precipitados de hidróxido de aluminio positivamente cargados. Ambos mecanismos tienen lugar simultáneamente, aunque el mecanismo predominante dependerá de las condiciones de operación. Estos mecanismos son consistentes con los descensos en la eficacia observados con el aumento en la concentración de NET y con la disminución de la carga eléctrica aplicada, dado que ambos implican la existencia de una relación estequiométrica entre el contaminante y el agente coagulante. El modo de operación, continuo o discontinuo, no parece afectar de manera significativa a la eficacia del proceso de electrocoagulación.
- Los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo de disoluciones de NET obtienen resultados similares, cuando operan en condiciones cercanas de concentración de aluminio y pH en estado estacionario, aunque, en este caso, se ha observado que el electrolito soporte influye de forma importante en la eficacia del proceso. Así, se obtienen eficacias elevadas en el proceso electroquímico para el tratamiento de disoluciones que contienen sulfatos, por verse favorecido en estas condiciones el mecanismo de adsorción de NET sobre precipitados de aluminio. Por

el contrario, en el proceso de coagulación química, se obtienen mejores porcentajes de eliminación en el tratamiento de disoluciones que contienen iones cloruro, debido a que en estas condiciones se favorece el mecanismo de neutralización de cargas, por enlace de las moléculas de NET a especies catiónicas de aluminio.

- En el proceso de coagulación convencional, el modo de operación, continuo o discontinuo, así como el modo de adición de aluminio, instantánea o progresiva, influyen de forma importante en proceso de coagulación convencional de disoluciones de NET. Así, se obtienen mejores eficacias cuando la interacción entre el aluminio y el NET es rápida. Este hecho puede ser justificado teniendo en cuenta que con la adición instantánea de una dosis de coagulante, se consigue un uso más efectivo del aluminio, debido a que se favorece el mecanismo de neutralización de cargas mediante enlaces de especies poliméricas de aluminio a moléculas de NET.

5.3.6. Bibliografía

1. Alinsafi, A.; da Motta, M.; Le Bonte, S.; Pons, M.N.; Benhammou, A. *Dyes Pigm.* **69** (2006) 31.
2. Bayramoglu, M.; Eyvaz, M.; Kobya, M. *Chem. Eng. J.* **128** (2007) 155.
3. Can, O.T.; Bayramoglu, M.; Kobya, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 3391.
4. Can, O.T.; Kobya, M.; Demirbas, E.; Bayramoglu M. *Chemosphere* **62** (2006) 181.
5. Cañizares, P.; Gadri, A.; Lobato, J.; Nasr, B.; Paz, R.; Rodrigo M.A.; Saez, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 3468.
6. Daneshvar, N.; Oladegaragoze, A.; Djafarzadeh, N. *J. Hazard. Mater. B* **129** (2006) 116.
7. Duan, J.; Gregory, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **100** (2003) 475.
8. Faouzi, M.; Cañizares, P.; Gadri, A.; Lobato, J.; Nasr, B.; Paz, R.; Rodrigo, M.A. and Sáez, C. *Electrochim. Acta* **52** (2006) 325.
9. Fersi, C.; Gzara, L.; Dhahbi, M. *Desalination* **185** (2005) 399.
10. Georgiou, D.; Aivazidis, A.; Hatiras, J.; Gimouhopoulos, K. *Water Res.* **37** (2003) 2248.
11. Gregory, J.; Duan, J. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 2017.
12. Gürses, A.; Yalçın, M.; Dogar, C. *Waste Manage.* **22** (2002) 491.
13. Kapdan, I.K.; Alparslan, S. *Enzyme Microb. Technol.* **36** (2005) 273.
14. Kim, T.H.; Park, C.; Shin, E.B.; Kim, S. *Desalination* **155** (2003) 59.
15. Kim, T.H.; Park, C.; Shin, E.B.; Kim, S. *Desalination* **161** (2004a) 49.

16. Kim, T.H.; Park, C.; Yang, J.; Kim, S. *J. Hazard. Mater. B* **112** (2004b) 95.
17. Kobya, M.; Bayramoglu, M.; Eyvaz, M. *J. Hazard. Mater. B* **148** (2007) 311.
18. Kobya, M.; Can, O.T.; Bayramoglu, M. *J. Hazard. Mater. B* **100** (2003) 163.
19. Santhy, K.; Selvapathy, P. *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 1329.
20. Selcuk, H. *Dyes Pigm.* **64** (2005) 217.
21. Yang, C.L.; McGarrah, J. *J. Hazard. Mater. B* **127** (2005) 40.

5.4. ESTUDIO DEL TRATAMIENTO DE EMULSIONES DE ACEITE EN AGUA MEDIANTE COAGULACIÓN CONVENCIONAL Y ASISTIDA ELECTROQUÍMICAMENTE

5.4.1. Generalidades

Una emulsión es una dispersión estable de microgotas de un líquido en otro, favorecida por el uso de un reactivo químico que reduce la tensión interfacial entre los dos líquidos, y garantiza la estabilidad de la dispersión en el tiempo. Normalmente, este agente químico es una molécula que contiene simultáneamente grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. En el caso de las emulsiones de aceite en agua, este agente es frecuentemente un aceite mineral, cuyos grupos apolares se fijan sobre las microgotas del aceite, y cuyos grupos polares se establecen sobre el medio acuoso. Como resultado de la adsorción de este reactivo, las gotas de aceite adquieren una carga neta en su superficie, que causa fuerzas de repulsión entre ellas. Estas fuerzas de repulsión entre las gotas explican la estabilidad de las emulsiones. Dado que los grupos polares normalmente suelen ser grupos carboxílicos, la carga de las microgotas suele ser negativa. Como consecuencia del pequeño tamaño de las gotas en la dispersión, la apariencia macroscópica de la emulsión es la de un líquido homogéneo, aunque realmente se trate de un sistema heterogéneo (Dickinson, 1992).

Quizás el ejemplo más representativo de este tipo de potenciales efluentes residuales sean las taladrinas, residuos generados en las industrias de mecanizado de metales a partir de las emulsiones que se utilizan para funciones de lubricación, enfriamiento, limpieza de superficies y prevención de la corrosión en el proceso de fabricación de piezas metálicas. Con su uso se degradan, y pierden sus propiedades, haciendo necesario su sustitución periódica. Con objeto de disminuir el impacto de su vertido, es necesario un tratamiento apropiado de estos efluentes, y en bibliografía se han descrito diferentes procesos para este tratamiento, siendo los más comunes: la desestabilización química o coagulación convencional (Ríos et al., 1998; Zouboulis y Avranas, 2000; Pinotti y Zaritzky, 2001; Shin y Kim, 2001; Al-Shamrani et al., 2002; Cañizares et al., 2007), la desestabilización electroquímica o electrocoagulación (Ogutveren y Koparal, 1997; Shin y Kim, 2001; Sánchez Calvo et al., 2003; Carmona et al., 2006; Khoufi et al., 2007) y la ultrafiltración (Hlavacek, 1995; Cheryan y Rajagopalan, 1998; Seo et al., 1997; Kim et al., 1998; Sheng et al., 1998). Los procesos biológicos (Kim et al., 1989; Kim et al., 1992a; Kim et al., 1992b) constituyen una alternativa menos cara, aunque su uso es poco frecuente. Esto es debido a que los efluentes generados en este tipo de industrias normalmente contienen biocidas en su formulación, que se emplean para impedir el crecimiento microbiano durante su uso. Precisamente, esta característica de los biocidas es la responsable de las bajas

efectividades obtenidas en los tratamientos biológicos. Una última alternativa es la destilación (Cañizares et al., 2004), que solamente es atractiva cuando el efluente está altamente contaminado con compuestos solubles no susceptibles de ser eliminados por otras técnicas.

Los métodos de desestabilización química y electroquímica implican la adición de agentes coagulantes al agua residual. Estos agentes favorecen la ruptura de la emulsión debido a la reducción de la carga superficial de las microgotas, causando la coalescencia de las gotas de aceite, y la subsiguiente separación de las fases acuosa y aceitosa por medio de unidades convencionales de sedimentación o flotación por aire disuelto.

De acuerdo con la bibliografía (Dickinson, 1992), el principal mecanismo de desestabilización de emulsiones esta basado en la unión de diferentes microgotas a un mismo agente coagulante. Este agente coagulante suele consistir en un polímero (Tadros, 1992), y el mecanismo de ruptura de la emulsión implica a la interacción electrostática de grupos cargados pertenecientes al polímero con los sitios activos cargados eléctricamente de signo contrario que están presentes en la superficie de las microgotas. Además de macromoléculas adsorbentes, en algunos trabajos se propone la eliminación de aceite de efluentes emulsionados mediante las propiedades adsorbentes de hidróxidos metálicos en formación (hidróxidos de hierro y aluminio) (Inan et al., 2004; Carmona et al., 2006). Estos hidróxidos forman núcleos de partículas alrededor de los cuales se organizan capas de adsorción de cationes y aniones. El núcleo junto con la capa de adsorción forman una partícula (de hidróxido metálico) que tiene una pequeña carga positiva, y una muy alta capacidad para la adsorción de microgotas de aceite (Inan et al., 2004).

En relación a las diferencias entre los métodos de desestabilización convencional y electroquímico, una de las ventajas que se recogen en bibliografía para el tratamiento electroquímico de efluentes emulsionados es la generación de burbujas en la superficie de los electrodos. Estas burbujas favorecen el proceso de coalescencia (Koren y Syversen, 1995; Saur et al., 1996), y especialmente la separación de las gotas de aceite desestabilizadas, adhiriéndose a las mismas, y facilitando su transporte hacia la parte superior de la celda (proceso de electroflotación), donde éstas pueden ser fácilmente recogidas y separadas (proceso de electroflotación) (Hosny, 1992; Hosny, 1996; Chen et al., 2002; Yang, 2007). Estos resultados permiten considerar al proceso electroquímico como uno de los métodos más prometedores para el tratamiento de efluentes consistentes en emulsiones de aceite en agua.

5.4.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se estudia el tratamiento de emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W), como modelo de agua residual emulsionada, mediante coagulación asistida electroquímicamente, y se comparan los resultados con los obtenidos en el proceso de coagulación convencional de estas emulsiones.

Para llevar a cabo el estudio de ruptura asistida electroquímicamente se ha utilizado la planta de electrocoagulación a escala bancada, descrita en el apartado 4.1.1 de esta memoria. En cada uno de los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.5. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en la tablas 5.17 y 5.18.

Tabla 5.17. Planificación de experimentos de ruptura asistida electroquímicamente de emulsiones de aceite en agua en medio cloruro.

Exp.	j^* , mA cm^{-2}	Carga eléctrica*, A h dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de aceite, mg dm^{-3}	Concentración de NaCl, mg dm^{-3}	T, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
EC-80	1,97	0,0184	Continuo	8,0	3000	2450	25	10,7
EC-81	2,81	0,0263	Continuo	8,0	3000	2450	25	10,7
EC-82	4,37	0,0408	Continuo	8,7	3000	2450	25	10,7
EC-83	5,63	0,0526	Continuo	8,7	3000	2450	25	10,7
EC-84	7,14	0,0667	Continuo	8,8	3000	2450	25	10,7
EC-85	8,46	0,0791	Continuo	9,0	3000	2450	25	10,7
EC-86	10,00	0,0935	Continuo	8,5	3000	2450	25	10,7
EC-87	14,08	0,1316	Continuo	8,6	3000	2450	25	10,7
EC-88	16,00	0,1495	Continuo	8,9	3000	2450	25	10,7
EC-89	21,84	0,2041	Continuo	8,3	3000	2450	25	10,7
EC-90	28,39	0,2653	Continuo	8,7	3000	2450	25	10,7
EC-91	10,18	0,0951	Continuo	8,3	1500	2450	25	10,7
EC-92	10,12	0,0982	Continuo	8,7	4500	2450	25	10,7
EC-93	10,25	0,0957	Continuo	8,7	6000	2450	25	10,7
EC-94	10,09	0,0943	Continuo	1,2	3000	2450	25	10,7
EC-95	10,05	0,0939	Continuo	2,0	3000	2450	25	10,7
EC-96	10,05	0,0940	Continuo	2,8	3000	2450	25	10,7
EC-97	10,06	0,0940	Continuo	3,1	3000	2450	25	10,7
EC-98	10,10	0,0944	Continuo	3,9	3000	2450	25	10,7
EC-99	10,08	0,0942	Continuo	6,0	3000	2450	25	10,7
EC-100	10,06	0,0940	Continuo	6,5	3000	2450	25	10,7
EC-101	10,09	0,0943	Continuo	7,0	3000	2450	25	10,7
EC-102	10,07	0,0941	Continuo	9,5	3000	2450	25	10,7
EC-103	10,07	0,0941	Continuo	10,5	3000	2450	25	10,7
EC-104	10,23	0,0956	Continuo	9,1	3000	100	25	10,7
EC-105	10,12	0,0945	Continuo	8,9	3000	1500	25	10,7
EC-106	10,07	0,0941	Continuo	8,7	3000	4500	25	10,7
EC-107	10,06	0,0940	Continuo	9,0	3000	6000	25	10,7
EC-108	2,23	-	Discontinuo*	8,5	3000	2450	25	53,9

j: densidad de corriente, T: temperatura. *Volumen de agua residual: $2,0 \text{ dm}^3$.

Tabla 5.18. Planificación de experimentos de ruptura asistida electroquímicamente de emulsiones de aceite en agua en medio sulfato.

Exp.	j^* , mA cm^{-2}	Carga eléctrica*, A h dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de aceite, mg dm^{-3}	Concentración de Na_2SO_4 , mg dm^{-3}	T, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
EC-109	10,10	0,0944	Continuo	8,6	3000	2450	25	10,7
EC-110	14,27	0,1334	Continuo	8,7	3000	2450	25	10,7
EC-111	17,60	0,1645	Continuo	8,7	3000	2450	25	10,7
EC-112	22,02	0,2058	Continuo	8,7	3000	2450	25	10,7
EC-113	26,36	0,2464	Continuo	8,5	3000	2450	25	10,7

j: densidad de corriente, T: temperatura.

Para el estudio de ruptura química se ha utilizado la planta de coagulación química a escala bancada, y la instalación de jar test, descritas en el apartado 4.1.2 de esta memoria. En los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.6. Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los experimentos realizados se detallan, por series de experimentos, en las tablas 5.19 a 5.21.

Tabla 5.19. Planificación de experimentos de ruptura química de emulsiones de aceite en agua en medio cloruro.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de aceite, mg dm^{-3}	Concentración de NaCl , mg dm^{-3}	Temperatura, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
CQ-57	35	Continuo	11,1	3000	2450	25	10,7
CQ-58	50	Continuo	11,4	3000	2450	25	10,7
CQ-59	60	Continuo	11,4	3000	2450	25	10,7
CQ-60	85	Continuo	11,6	3000	2450	25	10,7
CQ-61	60	Continuo	11,4	1500	2450	25	10,7
CQ-62	60	Continuo	11,4	6000	2450	25	10,7
CQ-63	60	Continuo	8,5	3000	2450	25	10,7
CQ-64	60	Continuo	10,7	3000	2450	25	10,7
CQ-65	60	Continuo	11,2	3000	2450	25	10,7
CQ-66	60	Continuo	11,4	3000	2450	25	10,7
CQ-67	60	Continuo	11,5	3000	2450	25	10,7
CQ-68	-	Discontinuo**	11,6	3000	2450	25	53,9

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud. ** Volumen de agua residual: $2,0 \text{ dm}^3$; Velocidad de adición de aluminio: $4,90 \text{ mg dm}^{-3} \text{min}^{-1}$.

Tabla 5.20. Planificación de experimentos de ruptura química de emulsiones de aceite en agua en medio sulfato.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm^{-3}	Modo de operación	pH inicial*	Concentración de aceite, mg dm^{-3}	Concentración de Na_2SO_4 , mg dm^{-3}	Temperatura, °C	Caudal, $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$
CQ-69	35	Continuo	11,2	3000	3000	25	10,7
CQ-70	50	Continuo	11,3	3000	3000	25	10,7
CQ-71	60	Continuo	11,4	3000	3000	25	10,7
CQ-72	85	Continuo	11,6	3000	3000	25	10,7

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

Tabla 5.21. Planificación de experimentos de ruptura química en discontinuo (en la instalación de jar test) de emulsiones de aceite en agua.

Exp.	Concentración de aluminio*, mg dm ⁻³	pH inicial*	Concentración de aceite, mg dm ⁻³	Medio soporte / mg dm ⁻³	Coagulante adicionado	Temperatura, °C
CQJT-27	10	10,8	3000	NaCl / 2450	AlCl ₃	25
CQJT-28	30	11,0	3000	NaCl / 2450	AlCl ₃	25
CQJT-29	40	11,6	3000	NaCl / 2450	AlCl ₃	25
CQJT-30	50	11,2	3000	NaCl / 2450	AlCl ₃	25
CQJT-31	60	11,3	3000	NaCl / 2450	AlCl ₃	25
CQJT-32	80	11,4	3000	NaCl / 2450	AlCl ₃	25
CQJT-33	100	11,6	3000	NaCl / 2450	AlCl ₃	25
CQJT-34	10	10,8	3000	Na ₂ SO ₄ / 3000	Al ₂ (SO ₄) ₃	25
CQJT-35	30	11,0	3000	Na ₂ SO ₄ / 3000	Al ₂ (SO ₄) ₃	25
CQJT-36	40	11,6	3000	Na ₂ SO ₄ / 3000	Al ₂ (SO ₄) ₃	25
CQJT-37	50	11,2	3000	Na ₂ SO ₄ / 3000	Al ₂ (SO ₄) ₃	25
CQJT-38	60	11,3	3000	Na ₂ SO ₄ / 3000	Al ₂ (SO ₄) ₃	25
CQJT-39	80	11,4	3000	Na ₂ SO ₄ / 3000	Al ₂ (SO ₄) ₃	25
CQJT-40	100	11,6	3000	Na ₂ SO ₄ / 3000	Al ₂ (SO ₄) ₃	25

* Valor de consigna. No corresponde exactamente con el valor real alcanzado, aunque sí fija el orden de magnitud.

5.4.3. Estudio del proceso de coagulación asistida electroquímicamente de aguas residuales sintéticas consistentes en emulsiones de aceite en agua

En este apartado se describe el proceso de electrodesestabilización en el tratamiento de emulsiones de aceite en agua. Este estudio ha sido dividido en tres partes. En primer, lugar se ha estudiado el comportamiento general del proceso en modo de operación continuo; seguidamente, se ha determinado la influencia de los principales parámetros que influyen en el mismo, en modo de operación continuo y, por último, se ha descrito la influencia del modo de operación (continuo o discontinuo) en este proceso.

i) Comportamiento general en el proceso de electrocoagulación en continuo

La Figura 5.63 muestra los cambios en los principales parámetros, observados durante un experimento típico de electrocoagulación (en modo de operación continuo) de una emulsión sintética de aceite en agua. Como resultado de la electrodisolución de los electrodos, la concentración de aluminio en el agua residual aumenta hasta llegar a un valor constante de, aproximadamente, 80 mg dm⁻³ (Figura 5.63a). Esta concentración es superior a la esperada en un proceso puramente electroquímico, siendo este hecho indicativo de la importancia de los procesos de disolución química de los electrodos de aluminio. El aumento de la fuerza iónica reduce la resistencia del electrolito, y hace que el potencial de la celda disminuya (Figura 5.63b). Asimismo, la presencia de aluminio favorece la desestabilización

de la emulsión y, tras el proceso de coalescencia, tiene lugar la separación de las fases orgánica y acuosa, favorecida por la diferencia de densidad de ambas fases. Como consecuencia, la DQO de la fase acuosa disminuye (Figura 5.63c). El pH (Figura 5.63d) alcanza un pequeño máximo antes de llegar a un valor constante. Todos los parámetros (aluminio, pH, DQO y conductividad) alcanzan valores de estado estacionario en tiempos inferiores a 10 veces el tiempo de residencia hidráulico de la celda (34 segundos), siendo las respuestas dinámicas representativas de los cambios observados en estos parámetros en la mayoría de experimentos mostrados en este apartado.

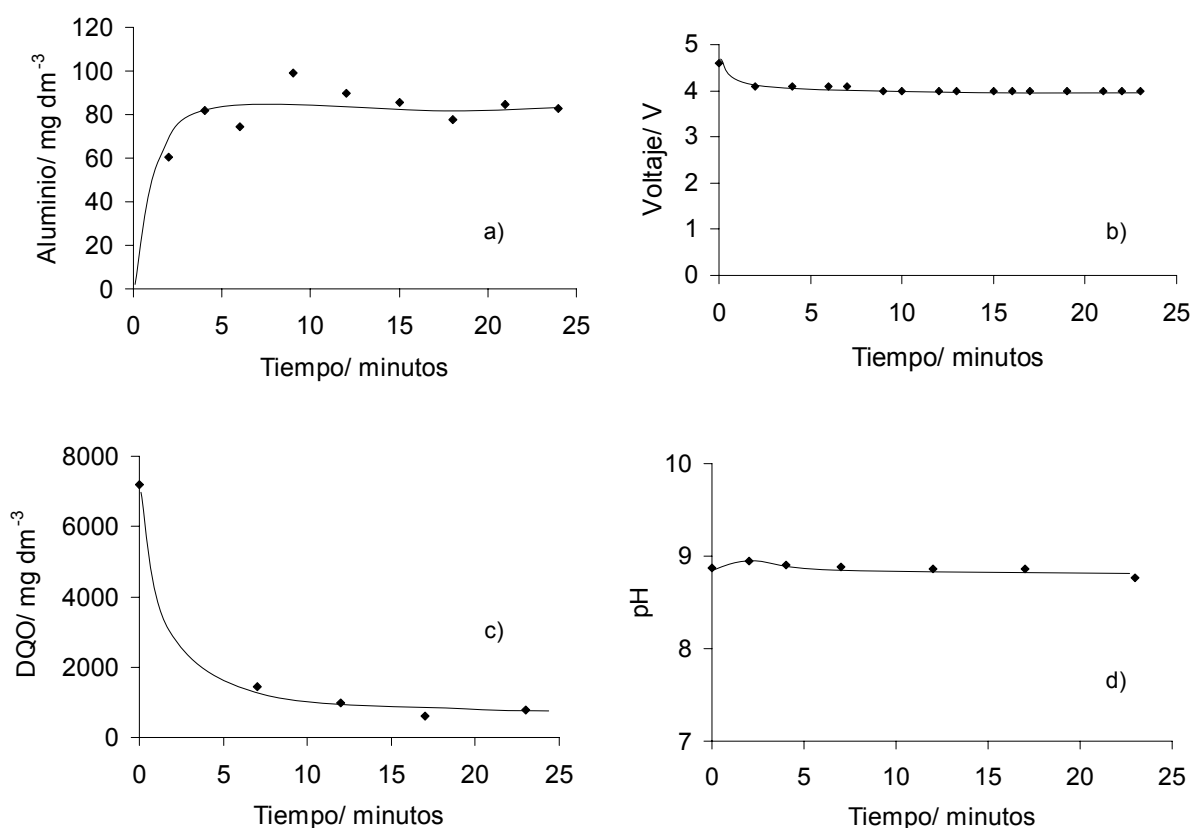


Figura 5.63. Respuestas dinámicas de concentración de aluminio, potencial de la celda, DQO y pH obtenidos en un experimento típico de electrocoagulación en continuo de una emulsión de aceite en agua. Temperatura: 25 °C; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹; Concentración total de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; Densidad de corriente: 16,0 mA cm⁻²; pH inicial: 8,9.

De todos los parámetros, el que muestra una variación más compleja es el pH. Este tipo de variación (con un máximo en los primeros instantes) se observa en todos los experimentos (Figura 5.64). Para explicar esta variación de pH, es necesario tener en cuenta los procesos químicos y electroquímicos que tienen lugar simultáneamente en la celda. El incremento puede ser explicado por la generación neta de iones hidroxilo, y la

disminución por la combinación de éstos con los iones de aluminio liberados en la superficie anódica. Es importante indicar que el valor alcanzado en estado estacionario en el pH es siempre ligeramente superior al valor inicial, lo que se puede justificar teniendo en cuenta la menor extensión del proceso de formación de oxígeno (generador de protones) en comparación con el de reducción de hidrógeno (generador de iones hidroxilo), al competir el primero con la disolución del aluminio.

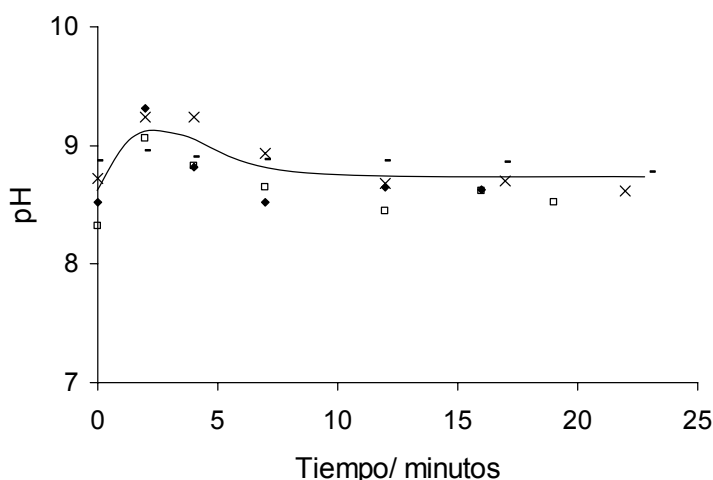


Figura 5.64. Respuestas dinámicas de pH obtenidas en experimentos de electrocoagulación en continuo. Temperatura: 25 °C; Concentración total de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹; Carga eléctrica: ◆ 0,0935 A h dm⁻³, - 0,1495 A h dm⁻³, □ 0,2041 A h dm⁻³, × 0,2653 A h dm⁻³.

ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en el proceso de electrocoagulación en continuo

La Figura 5.65 muestra la influencia del pH en el proceso de electrodesestabilización de emulsiones. En todos los experimentos mostrados, la carga eléctrica aplicada y, por tanto, la concentración de aluminio dosificada, son prácticamente iguales. Se observa que existen cambios bruscos en los resultados: los experimentos en los que el pH de estado estacionario está fuera del intervalo de 5 a 9 no producen ruptura de la emulsión y, en consecuencia, tampoco disminución en los valores de DQO medidos en la fase acuosa (ya que ésta no existe como tal). Dentro del intervalo de pHs en el que sí se produce eliminación, los porcentajes de eliminación de DQO oscilan entre un 60 y un 80 %. La caída de estos porcentajes en los límites del intervalo es muy brusca.

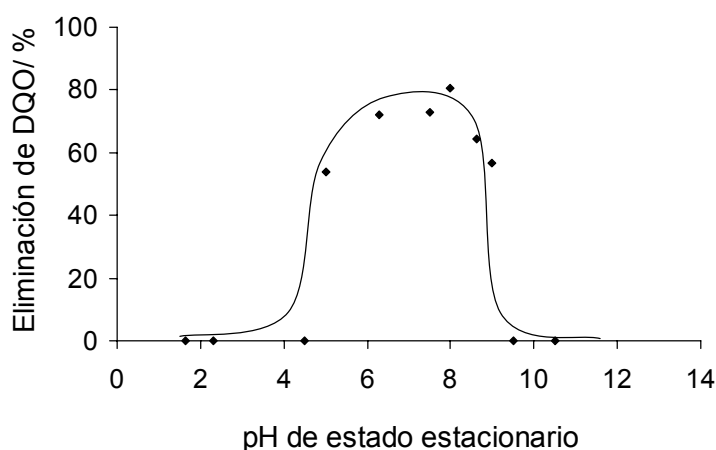


Figura 5.65. Influencia del pH de estado estacionario alcanzado en la eliminación de DQO en el proceso de electrocoagulación en continuo. Temperatura: 25 °C; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹; Concentración total de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; Densidad de corriente ~ 10,1 mA cm⁻².

Para explicar estas observaciones, se hace necesario tener en cuenta la naturaleza de las especies de aluminio generadas en cada intervalo de pHs (previamente discutidas en esta tesis). Así, en el intervalo de pHs en el que existe eliminación de DQO, las especies que predominan son los iones poliméricos y los precipitados amorfos. Por el contrario, fuera de este intervalo de pHs, las especies dominantes de aluminio son los iones monoméricos (cationes o aniones). Por tanto, aunque las microgotas de aceite están cargadas en superficie (tal y como se demostrará posteriormente en los gráficos de variación del potencial zeta), la neutralización de cargas por adsorción de iones monoméricos no es un mecanismo de coagulación eficiente en este caso, ya que sólo se rompe la emulsión en los intervalos de pH en los que predominan especies poliméricas y precipitados. Esto hace intuir que sea el tamaño de los iones poliméricos y, especialmente, de los precipitados, el que puede conseguir que más de una microgota se asocie a una de estas especies coagulantes, favoreciendo la coalescencia de la fase orgánica.

La Figura 5.66 muestra la influencia de la concentración total de aceite en la emulsión, en el proceso de electrocoagulación en continuo. Se puede observar que cuanto mayor es la concentración de aceite, menor es la eliminación de DQO alcanzada en el proceso. Este hecho indica que la cantidad de aluminio necesaria para producir la desestabilización de la emulsión es proporcional a la concentración de aceite emulsionado. Otra cuestión importante es que para una determinada dosis de aluminio hay una concentración límite de

aceite en la emulsión que permite su tratamiento, para concentraciones superiores de aceite emulsionado no se obtiene la ruptura de la emulsión.

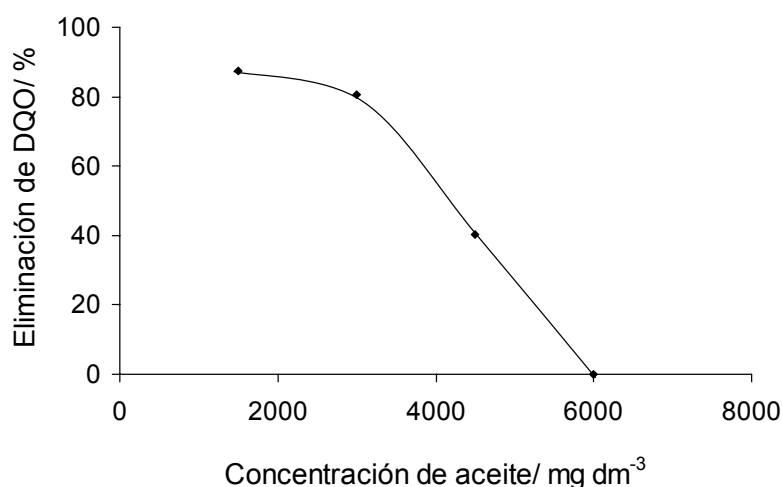


Figura 5.66. Influencia de la concentración total de aceite en el proceso de electrocoagulación en continuo de emulsiones de aceite en agua. Temperatura: 25 °C; Caudal: 10,7 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$; Medio soporte: 2450 mg dm^{-3} NaCl; Densidad de corriente $\sim 10,1 \text{ mA cm}^{-2}$; pH inicial $\sim 8,5$.

La influencia de la carga eléctrica aplicada en el proceso de electrocoagulación en continuo se muestra en la Figura 5.67. Se puede observar que, para la concentración de aceite seleccionada (3000 mg dm^{-3}), la desestabilización de la emulsión sólo tiene lugar para valores de la carga eléctrica mayores de 0,10 A h dm^{-3} , existiendo un cambio brusco en la eliminación de DQO en este punto. A partir de este valor de carga, el porcentaje se mantiene prácticamente constante.

Por otro lado, en la Figura 5.68 se muestran los resultados obtenidos en experimentos de electrocoagulación en continuo, en función de la concentración de electrolito (NaCl). Los porcentajes de eliminación decrecen con la concentración de sal, desde un 93% hasta llegar a un valor alrededor de 65% para valores superiores a 4500 mg dm^{-3} . Este comportamiento podría ser indicativo del importante efecto de la concentración de sal en la carga superficial de las microgotas de aceite, o del efecto de la adsorción de iones cloruro sobre la superficie de las partículas de aluminio precipitado.

Para estudiar la influencia del tipo de electrolito soporte, se realizaron varios experimentos con Na_2SO_4 como medio soporte. La Figura 5.69 muestra los cambios en la eliminación de DQO con la carga eléctrica aplicada para ambos medios. Se puede observar que, en medio sulfato, la carga eléctrica aplicada necesaria para alcanzar la ruptura de la

emulsión es mayor que en medio cloruro. Asimismo, para la misma carga eléctrica, se obtienen mejores eficacias en medio cloruro.

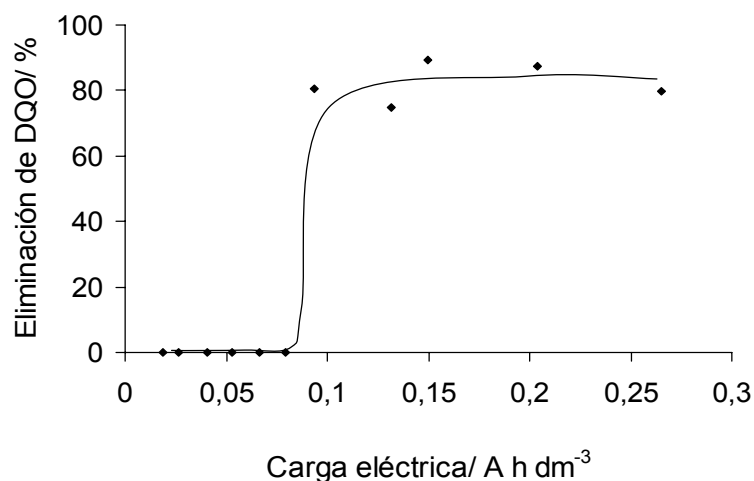


Figura 5.67. Disminución de DQO alcanzada en experimentos de electrocoagulación en función de la carga eléctrica aplicada. Temperatura: 25 °C; Concentración total de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹; pH inicial ~ 8,5.

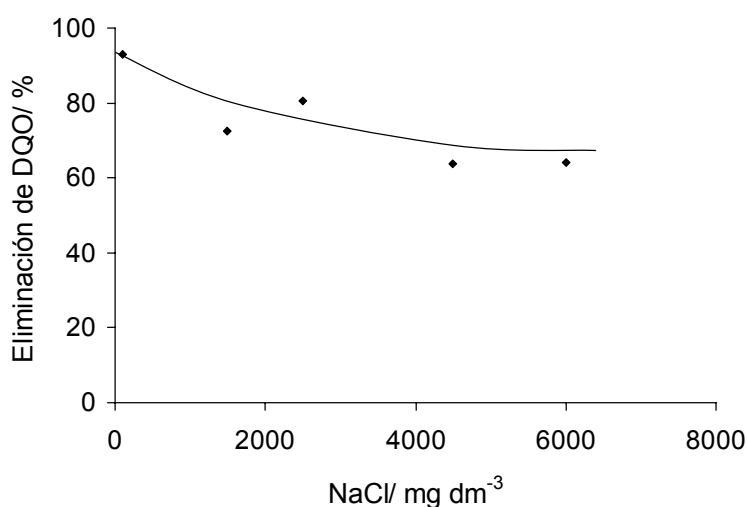


Figura 5.68. Influencia de la concentración de electrolito soporte (NaCl) en los experimentos de electrocoagulación en continuo. Temperatura: 25 °C; Concentración total de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: NaCl; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹; Densidad de corriente ~ 10,1 mA cm⁻²; pH inicial ~ 8,5.

Estas observaciones sobre el efecto del tipo de electrolito, conjuntamente con las anteriormente descritas sobre la concentración del electrolito, pueden ser explicadas en términos de la especiación de aluminio, que está influenciada de forma significativa por la presencia de estos iones. Así, el medio sulfato favorece la formación de precipitados frente a

la formación de especies poliméricas. Esto podría significar que los sitios activos que favorecen la coalescencia son mayores en medio cloruro (el aluminio es usado de forma más eficiente) ya que el hidróxido de aluminio que no está en la superficie de las partículas no es efectivo desde el punto de vista del tratamiento, y debido a su menor tamaño (y, por tanto, a su mayor contenido de aluminio eficiente) se espera que los polímeros iónicos alcancen mejores eficacias. Otro punto importante que explica los resultados anteriores es la adsorción de iones cloruro o sulfato en la superficie de las partículas (en el intervalo ácido) o al aumento de sitios cargados negativamente (en el intervalo de pH alcalino). El efecto es más importante en medio sulfato debido a su mayor carga. Consecuentemente, esto también puede ayudar a justificar los diferentes resultados obtenidos.

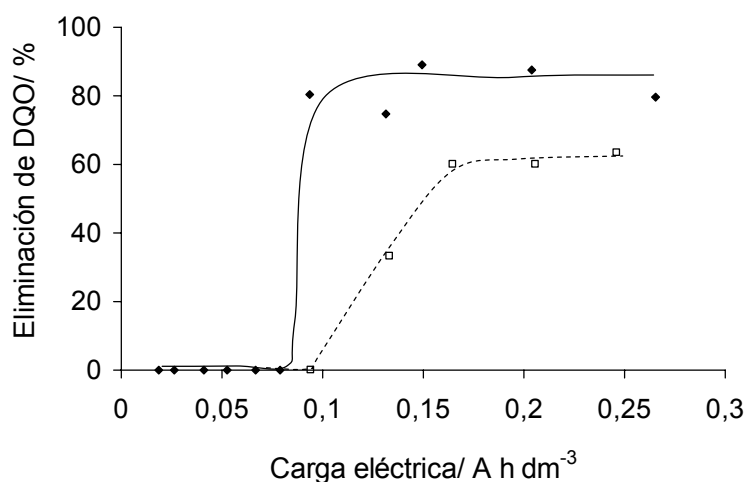


Figura 5.69. Influencia del electrolito soporte en el proceso de electrocoagulación en continuo. Temperatura: 25 °C; Concentración total de aceite: 3000 mg dm⁻³; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹; pH inicial ~ 8,5. Medio soporte: ◆ 2450 NaCl mg dm⁻³, □ 3000 Na₂SO₄ mg dm⁻³.

iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente

Para estudiar la influencia del modo de operación se llevaron a cabo varios experimentos en modo de operación discontinuo. La Figura 5.70 muestra la comparación entre los experimentos de electrocoagulación en modo de operación continuo y discontinuo, en función de la cantidad de aluminio generada en el sistema. Se puede observar que:

- para altas concentraciones se obtienen eliminaciones de DQO similares

- para bajas concentraciones, en el proceso discontinuo se consigue la ruptura de la emulsión para una menor concentración de aluminio, a pesar de que los cambios en el pH son similares en ambos modos de operación.

Para explicar las diferencias observadas entre ambos modos de operación, es necesario considerar que la adición de aluminio en el modo de operación continuo es instantánea (la emulsión sólo pasa una vez a través de la celda), y en el proceso discontinuo es progresiva (el agua residual se recircula continuamente a la celda y la concentración de aluminio aumenta continuamente con el tiempo durante un experimento). Esto significa que para una dosis de aluminio dada, las especies de aluminio que se forman pueden ser diferentes (Batchelor et al., 1986). Así, en el proceso discontinuo las especies de aluminio formadas pueden reaccionar con las microgotas de aceite antes de siguientes adiciones de aluminio (en el siguiente paso del agua residual por la celda); sin embargo en el proceso continuo el agua residual recibe toda la dosis de aluminio de forma instantánea. Por tanto, en el último caso hay una mayor concentración de aluminio libre en el momento de la adición, y el aluminio generado puede formar partículas de precipitado de mayor tamaño (el aluminio inmerso en el interior las partículas no es efectivo), y la formación de especies poliméricas no está favorecida. Por el contrario, en el proceso discontinuo se favorece la generación de un mayor número de partículas (y por tanto de una mayor superficie cargada) y también más especies poliméricas hidroxocatiónicas. Esto significa que el aluminio es usado de forma más efectiva en el proceso discontinuo.

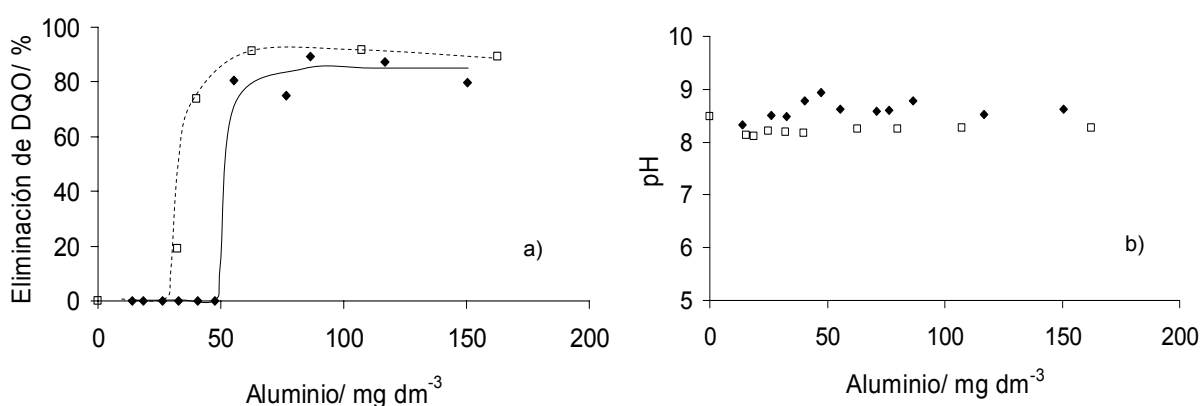


Figura 5.70. Comparación entre los procesos continuo y discontinuo de electrocoagulación. Temperatura: 25 °C; Concentración total de aceite: 3000 mg dm⁻³; pH inicial ~ 8,5. Medio soporte: 2450 NaCl mg dm⁻³. ◆ Proceso continuo, □ Proceso discontinuo: Densidad de corriente: 2,2 mA cm⁻²; Volumen: 2 dm³; Caudal: 53,9 dm³ h⁻¹; Tiempo: 60 minutos.

5.4.4. Estudio comparativo de los procesos de coagulación asistida electroquímicamente y coagulación convencional de aguas residuales sintéticas consistentes en emulsiones de aceite en agua

Una vez descrito el proceso de electrodesestabilización en el tratamiento de emulsiones de aceite en agua, en este apartado se realiza un estudio comparativo del proceso electroquímico con el proceso de ruptura por dosificación convencional. El apartado se ha dividido en tres subapartados. En primer lugar, se describe el comportamiento dinámico de ambos procesos en modo de operación continuo. A continuación, se estudia la influencia de los principales parámetros en los resultados de estado estacionario de ambos procesos, en el mismo modo de operación (continuo). Por último, se estudia la influencia del modo de operación y del modo de adición de aluminio (instantáneo o progresivo) en el proceso convencional de coagulación química.

i) Comportamiento general en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo

Con objeto de comparar la respuesta dinámica observada en los experimentos de coagulación química y electroquímica, se realizaron varios ensayos preliminares con el objetivo de alcanzar concentraciones de aluminio y valores de pH similares en estado estacionario.

La Figura 5.71 muestra las respuestas dinámicas típicas obtenidas durante varios experimentos de coagulación química y electroquímica, en modo de operación continuo. Se puede observar que el tiempo requerido para alcanzar la concentración de aluminio de estado estacionario es ligeramente inferior en el proceso químico. Asimismo, se observa que el valor de pH aumenta durante el estado transitorio del experimento electroquímico, ya que este sistema conduce a la formación de hidróxido de aluminio como producto final, y que, por el contrario, el pH disminuye durante los experimentos químicos, como consecuencia de las propiedades ácidas de las sales de aluminio adicionadas. En lo que se refiere a la medida de potencial zeta (Figura 5.71c), se puede observar que los valores obtenidos en ambos procesos son muy similares: el potencial zeta inicial de las emulsiones es cercano a -60 mV, y la adición de aluminio produce un aumento de este parámetro durante los experimentos (químico y electroquímico) hasta alcanzar valores cercanos a cero en estado estacionario. En la Figura 5.71d se puede observar que ambos procesos consiguen la ruptura de la emulsión y, por tanto, son capaces de disminuir la DQO del efluente acuoso. No obstante, el proceso químico alcanza porcentajes de eliminación superiores.

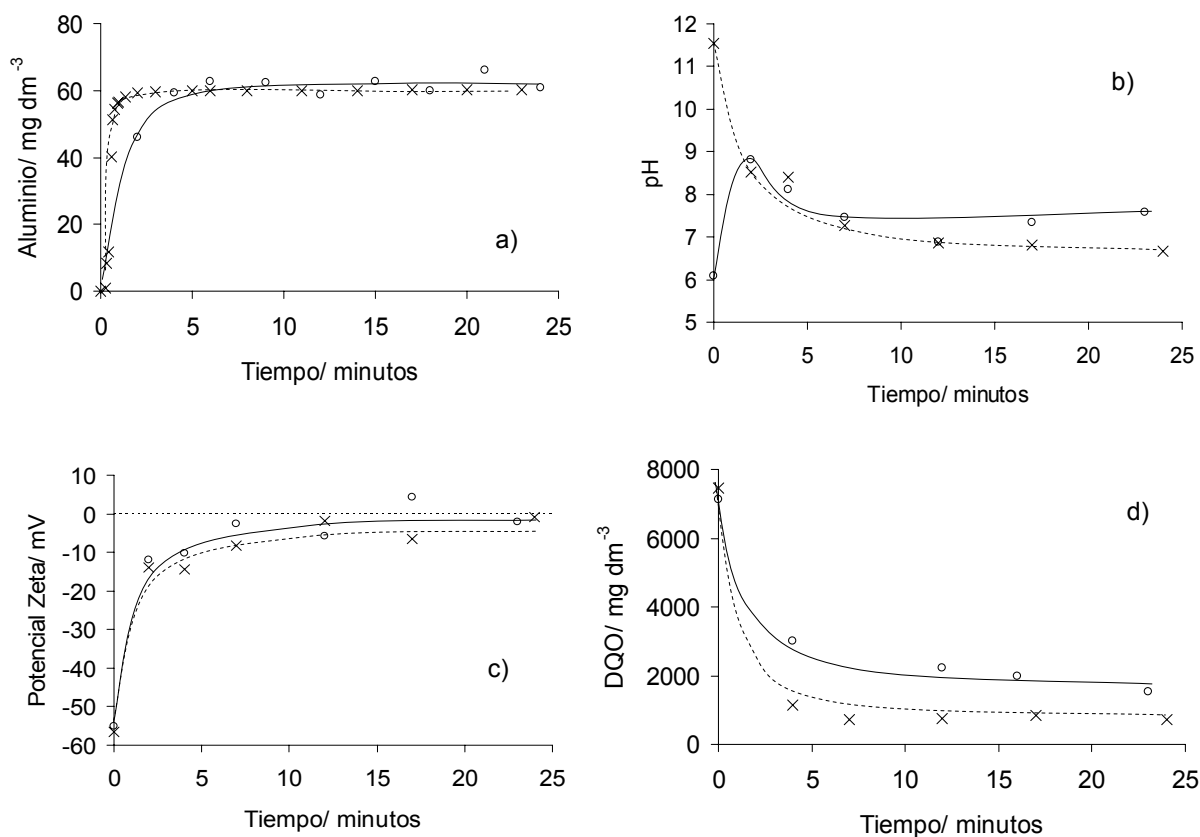


Figura 5.71. Perfiles de concentración de aluminio, pH, potencial zeta y DQO con el tiempo (respuestas dinámicas) observadas en varios experimentos de coagulación química y electroquímica. Temperatura: 25 °C; Concentración de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹. O Experimento de electrocoagulación, Densidad de corriente ~ 10,1 mA cm⁻²; pH inicial ~ 6,0. × Experimento de coagulación química, pH inicial ~ 11,5.

ii) Influencia de los parámetros de operación sobre los resultados de estado estacionario en los procesos de coagulación química y electroquímica en continuo

Para determinar la influencia de los principales parámetros en la eficacia de los procesos de coagulación química y electroquímica se realizaron varios experimentos. Los experimentos fueron planificados con el objetivo de alcanzar los mismos valores de pH y concentración de aluminio en estado estacionario. Esto justifica que los pH iniciales de las emulsiones de aceite en agua fuesen diferentes en los experimentos químicos y electroquímicos.

La Figura 5.72 muestra la influencia del pH en estado estacionario. Se puede observar que ambas tecnologías de dosificación de aluminio (convencional y electroquímica) obtienen resultados similares, y que el pH tiene una influencia muy importante en los procesos de coagulación, ya que la ruptura de la emulsión se consigue sólo cuando el pH de estado estacionario se encuentra en el intervalo de pHs de 5 a 9. En relación a los valores de potencial zeta medidos en estado estacionario, se observa que pHs ácidos y neutros dan lugar a valores de potencial zeta cercanos a 0 mV, mientras que para pHs superiores, el potencial zeta disminuye conforme aumenta el pH. Estas observaciones pueden ser justificadas en términos de la inversión de la carga superficial (de positiva a negativa) de las partículas de hidróxido de aluminio para pHs superiores a 8, como consecuencia de la adsorción de especies aniónicas de aluminio.

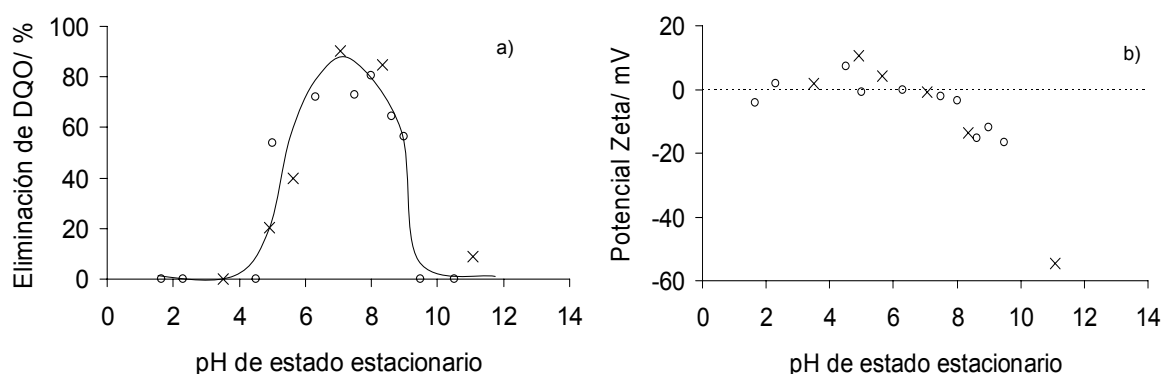


Figura 5.72. Influencia del pH de estado estacionario en los procesos continuos de coagulación química y electroquímica. Temperatura: 25 °C; Caudal: $10,7 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de aceite: 3000 mg dm^{-3} ; Medio soporte: $2450 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NaCl}$. ○ Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente $\sim 10,1 \text{ mA cm}^{-2}$. × Experimentos de coagulación química.

En la Figura 5.73 se muestra la influencia de la concentración de aluminio. Se puede observar que la concentración de aluminio necesaria para conseguir la ruptura de la emulsión es ligeramente inferior en el proceso convencional. No obstante, los valores máximos de eliminación de DQO obtenidos por ambas tecnologías son similares. En lo que se refiere a los valores de pH de estado estacionario, se observa que éstos son siempre ligeramente superiores en el proceso electroquímico, aún a pesar de que se ha intentado conseguir un pH final similar. La diferencia de pHs en estado estacionario puede justificar una diferencia en las especies coagulantes suficientemente significativa como para explicar la diferencia observada en las eficacias. Así, a pHs próximos a neutralidad (pH de estado estacionario en el proceso químico) las partículas de hidróxido de aluminio deben estar cargadas positivamente, en tanto que esta carga superficial cambia de signo al aumentar el

pH (en valores cercanos a 9). Por tanto, en las condiciones de pH de estado estacionario del proceso químico, la carga de los precipitados puede favorecer la unión de las gotas de aceite a las partículas de precipitado, beneficiando el proceso de coalescencia de las gotas de aceite. Sin embargo, las condiciones de pHs bajo las que trabaja el proceso de electrocoagulación son muy cercanas a aquellas en que tiene lugar la inversión de la carga de los precipitados. Esta inversión de cargas daría lugar a partículas de precipitado cargadas negativamente, que repelerían a las microgotas de aceite, causando descensos en la eficacia. A pesar de esta circunstancia, no se observan diferencias importantes entre las eficacias alcanzadas por ambos procesos, por lo que su influencia debe ser bastante limitada.

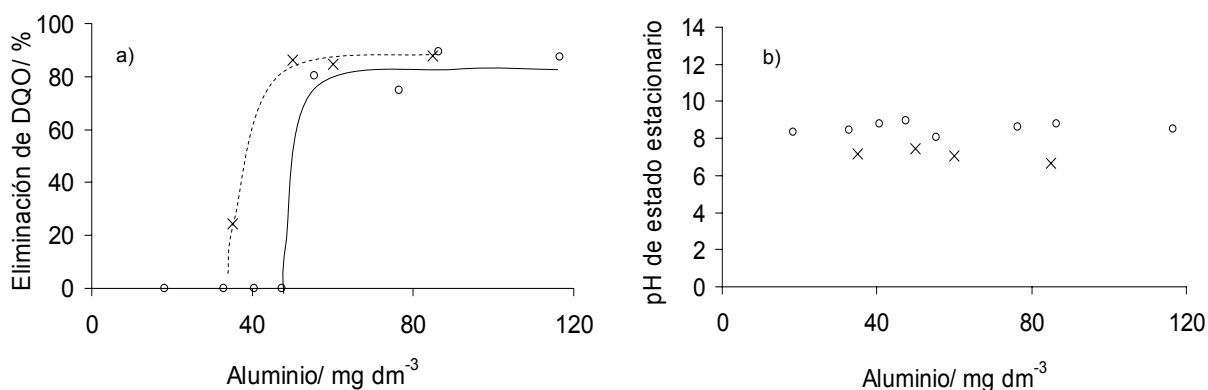


Figura 5.73. Influencia de la concentración de aluminio adicionada mediante coagulación convencional y electrocoagulación. Temperatura: 25 °C; Concentración de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹. ○ Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente ~ 10,1 mA cm⁻²; pH inicial ~ 8,5. × Experimentos de coagulación química, pH inicial ~ 11,5.

Por otro lado, en la Figura 5.74 se muestra la influencia de la concentración de aceite emulsionado en los resultados obtenidos mediante coagulación química y electroquímica, para concentraciones de aluminio y pH de estado estacionario similares. Se puede observar el mismo comportamiento en ambas tecnologías: elevadas concentraciones de aceite dan lugar a menores porcentajes de eliminación de DQO, siendo este efecto más acentuado en caso del proceso electroquímico. Asimismo, se puede observar que en ambos procesos se obtienen valores de potencial zeta muy similares: este parámetro decrece con la concentración de aceite hasta alcanzar valores negativos (alrededor de -15 mV) para altas concentraciones. El cambio en el signo de este parámetro no está relacionado con un incremento o una disminución significativa en las eliminaciones, lo que reafirma que la

neutralización de cargas tiene poca importancia como mecanismo de desestabilización de emulsiones de aceite en agua.

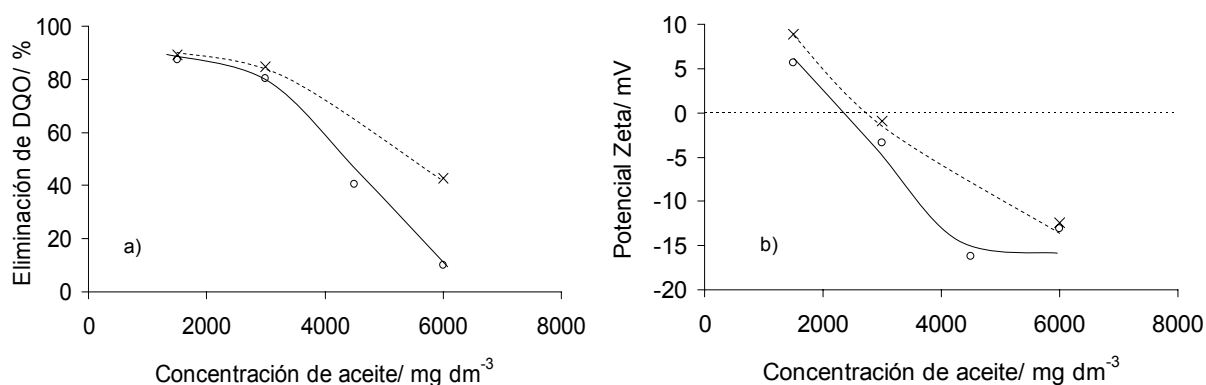


Figura 5.74. Influencia de la concentración de aceite emulsionado. Temperatura: 25 °C; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹; Medio soporte: 2450 mg dm⁻³ NaCl. O Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente ~ 10,1 mA cm⁻²; pH inicial ~ 8,5. x Experimentos de coagulación química, pH inicial ~ 11,5.

Por último, la Figura 5.75 muestra la influencia del tipo de electrolito en ambos procesos continuos de coagulación. Como se puede observar, para ambas tecnologías de dosificación, se obtienen mejores resultados en el tratamiento de emulsiones que contienen iones cloruro, fundamentalmente, para bajas concentraciones de aluminio.

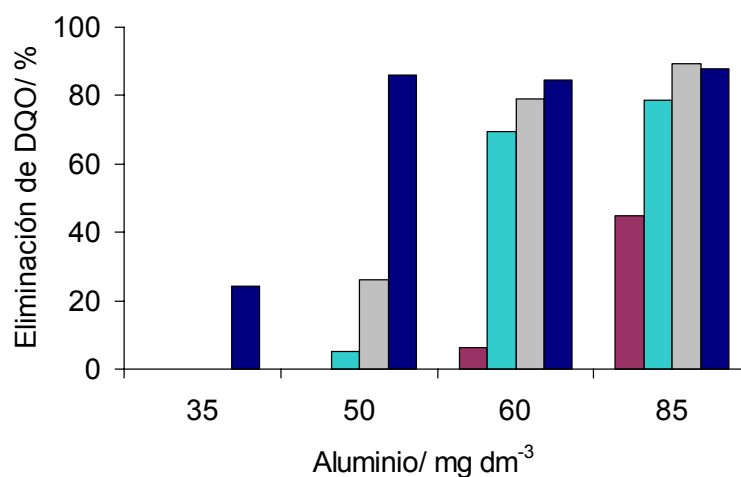


Figura 5.75. Influencia del electrolito soporte en los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación. Temperatura: 25 °C; Concentración de aceite: 3000 mg dm⁻³; Experimentos de electrocoagulación: pH inicial ~ 8,5; Medio soporte: 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, 2450 mg dm⁻³ NaCl. Experimentos de coagulación química: pH inicial ~ 11,5; Medio soporte: 3000 mg dm⁻³ Na₂SO₄, 2450 mg dm⁻³ NaCl.

Para confirmar la influencia del electrolito soporte en el proceso de coagulación se realizaron varios experimentos de coagulación química en discontinuo (jar test) en ambos medios soporte. En estos experimentos, los valores de pH final medidos fueron cercanos a 7,5. En la Figura 5.76 se muestran los porcentajes de eliminación así como los valores de potencial zeta obtenidos.

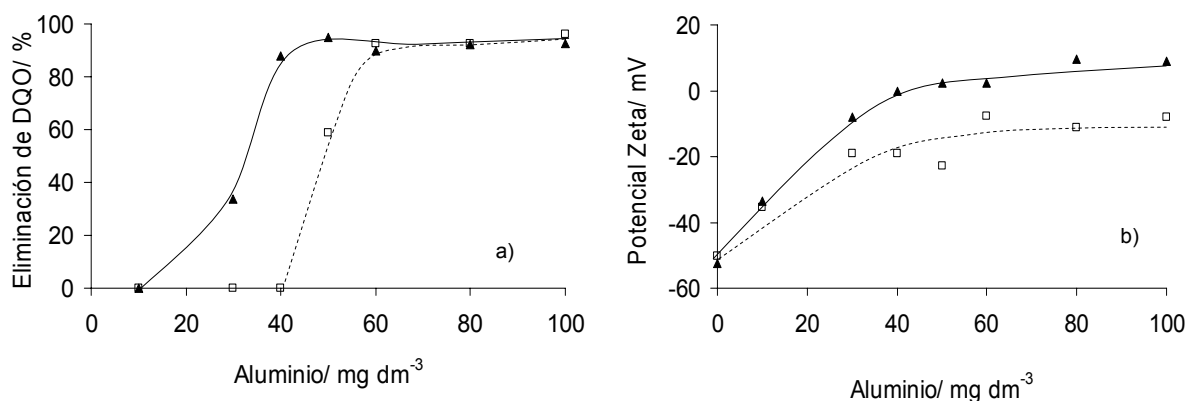


Figura 5.76. Influencia del electrolito soporte en el proceso de coagulación química en discontinuo (jar test). Temperatura: 25 °C; Concentración de aceite: 3000 mg dm^{-3} . Medio soporte: \blacktriangle 2450 mg dm^{-3} NaCl, \square 3000 mg dm^{-3} Na_2SO_4 .

Como se puede observar, en medio cloruro se requieren menores concentraciones de aluminio para alcanzar la ruptura de la emulsión, mientras que para concentraciones de aluminio elevadas se obtienen resultados muy similares en ambos electrolitos. Por otra parte, se observa que en medio cloruro el potencial zeta alcanza valores positivos en los casos en los que se obtienen elevados porcentajes de eliminación, mientras que en medio sulfato, los valores de potencial zeta permanecen negativos, incluso en los casos en que existe eliminación de DQO. Este hecho es indicativo de diferencias significativas entre los procesos de coagulación en ambos electrolitos soporte, como ya se comentó en el estudio del proceso electroquímico, relacionadas principalmente con la influencia del medio soporte sobre la especiación de aluminio.

iii) Influencia del modo de operación en el proceso de coagulación química

Para estudiar la influencia del modo de operación (continuo o discontinuo) y el modo de adición de aluminio (instantáneo o progresivo) en el proceso convencional de coagulación

química, se realizaron varios experimentos en modo de operación discontinuo. La Figura 5.77 muestra los resultados obtenidos en estos experimentos.

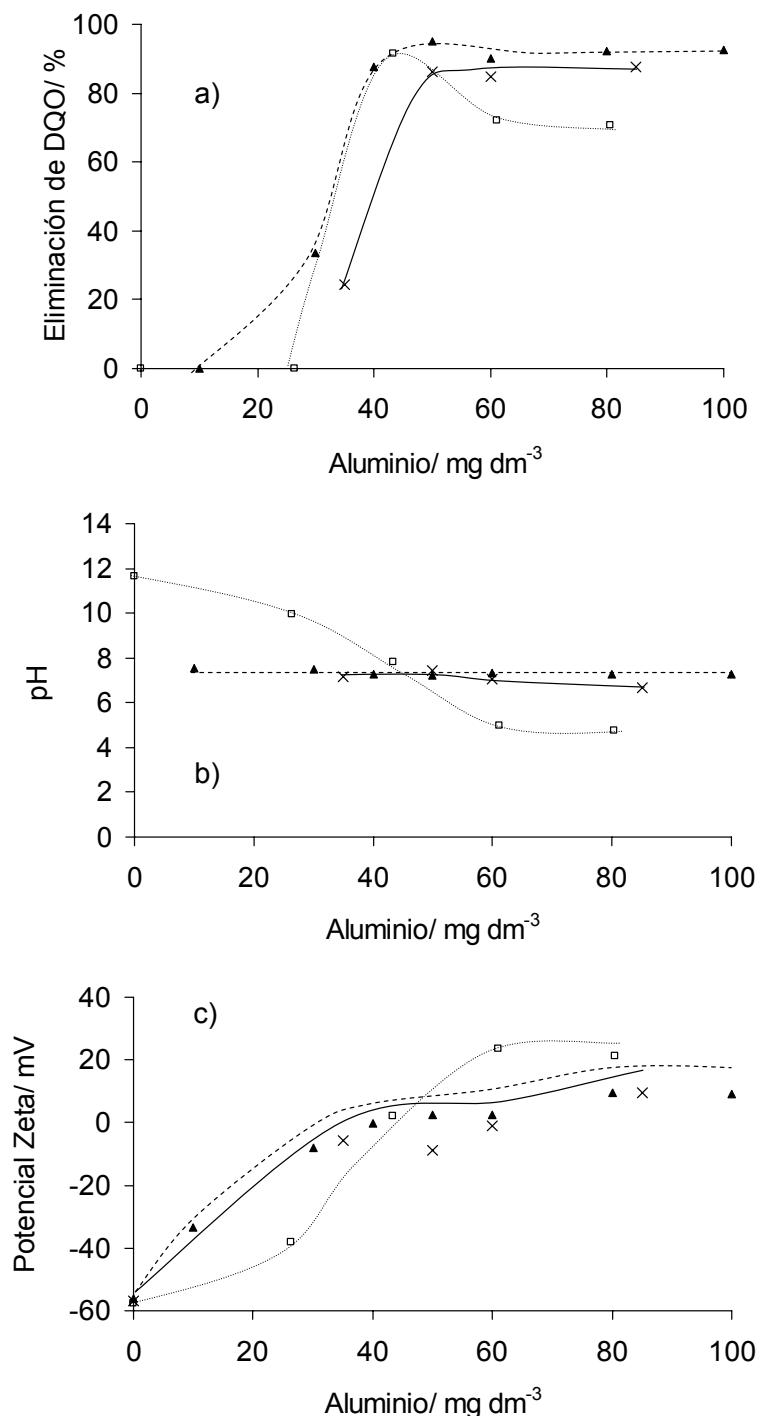


Figura 5.77. Influencia del modo de operación y la manera de adición de aluminio en el proceso de coagulación convencional. Temperatura: 25 °C; Concentración de aceite: 3000 mg dm^{-3} ; Medio soporte: 2450 mg dm^{-3} NaCl. x Experimentos continuos, Caudal: 10,7 $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$. ▲ Experimentos discontinuos con adición instantánea de aluminio (jar test). □ Experimentos discontinuos con adición progresiva de aluminio (recirculación del efluente al tanque de alimentación), pH inicial: 11,6; Caudal: 53,9 $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron en los experimentos discontinuos con adición instantánea de coagulante (jar test) en todo el intervalo de concentración de aluminio estudiada, y que el proceso continuo alcanza eficacias ligeramente inferiores. En el caso del experimento discontinuo con adición progresiva de coagulante, se observa que, para bajas concentraciones de aluminio, los porcentajes de eliminación son prácticamente los mismos que los alcanzados en los experimentos de jar test, aunque posteriormente, su eficacia decrece con el aumento de la concentración de aluminio. Esta circunstancia se puede justificar en base a los cambios de pH observados en este experimento (Figura 5.77b), ya que la adición progresiva de aluminio conduce a descensos en el pH hasta valores por debajo de 6, que darán lugar a su vez, a descensos en el porcentaje de eliminación. Por el contrario, estos cambios de pH no tienen lugar en los experimentos continuos ni de jar test. En éstos últimos, la concentración de coagulante no aumenta con el tiempo durante un experimento.

La Figura 5.77c muestra los resultados de potencial zeta medidos en estos experimentos, y se puede observar que en el experimento discontinuo con adición progresiva se obtuvieron cambios muy acentuados de este parámetro: el potencial zeta aumenta desde valores negativos para alcanzar valores positivos superiores a 20 mV. En los casos de experimentos continuos y de jar test, ambos tipos de experimento alcanzan valores muy similares de potencial zeta: este parámetro aumenta con la concentración de aluminio, llegando a valores máximos de 10 mV.

5.4.5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, en los que se ha estudiado el proceso de electrocoagulación para el tratamiento de emulsiones de aceite en agua, así como su comparación con el método de coagulación convencional, pueden señalarse las siguientes conclusiones:

- El proceso de electrocoagulación con electrodos de aluminio se puede emplear con éxito en el tratamiento de residuos consistentes en emulsiones de aceite en agua. Las variables más importantes en el proceso son la concentración de aluminio suministrada y el pH del medio. Los experimentos en los que el pH del medio se encuentra fuera del intervalo de 5 a 9 no producen la ruptura de la emulsión y, consecuentemente, no consiguen disminuir la DQO del efluente. La concentración de

electrolito soporte no influye de forma importante en los resultados, y se obtienen mejores resultados en el tratamiento de emulsiones que contienen iones cloruro que iones sulfato.

- La unión de más de una microgota de aceite a un agente coagulante (que permite que las microgotas se sitúen lo suficientemente cerca como para conseguir coalescencia de la fase aceitosa) es un mecanismo de desestabilización dominante que puede explicar las observaciones experimentales obtenidas. Este mecanismo está asociado a cationes poliméricos y, especialmente, a precipitados de hidróxido de aluminio cargados, y es consistente con los descensos de eficacia observados con el aumento de la concentración total de aceite, y con el descenso en la carga eléctrica específica, ya que los dos suponen la existencia de una relación estequiométrica entre la cantidad de contaminante y el agente coagulante.
- La desestabilización electroquímica de la emulsión está favorecida por el modo de operación discontinuo debido a la adición más progresiva de coagulante, que favorece la formación de partículas de precipitado de hidróxido de aluminio más pequeñas y la formación de especies iónicas poliméricas (es decir, conduce a un uso más eficiente del aluminio). Los procesos de coagulación química y electroquímica de emulsiones de aceite en agua mediante adición de sales de aluminio hidrolizadas obtienen resultados similares, aunque el proceso convencional alcanza eficacias ligeramente superiores. Las pequeñas diferencias encontradas entre ambas tecnologías de dosificación se pueden justificar en términos de los diferentes cambios de pH observados en ambos procesos. El proceso de coagulación convencional de emulsiones de aceite en agua está influenciado por el modo de operación, continuo o discontinuo, así como por el modo de adición de aluminio, instantáneo o progresivo. Así, se observa que al contrario de lo que ocurre en el proceso electroquímico, este proceso está favorecido por la interacción rápida entre la emulsión y el aluminio.

5.4.6. Bibliografía

1. Al-Shamrani, A.A.; James, A.; Xiao, H. *Water Res.* **36** (2002) 1503.
2. Batchelor, B.; McEwen, J.B.; Perry R. *Environ. Sci. Technol.* **20** (1986) 891.
3. Cañizares, P.; García-Gómez, J.; Martínez F.; Rodrigo, M.A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79** (2004) 533.

4. Cañizares, P.; Martínez, F.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. *Internacional Journal of Environment and Pollution* (2007) aceptado para publicación.
5. Carmona, M.; Khemis, M.; Leclerc, J.P.; Lapique, F. *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 1233.
6. Chen, X.; Chen, G.; Yue, P.L. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 778.
7. Cheryan, M.; Rajagopalan, N. *J. Membr. Sci.* **151** (1998) 13.
8. Dickinson, E. *Pure and Appl. Chem.* **64** (1992) 1721.
9. Hlavacek, M. *J. Membr. Sci.* **102** (1995) 1.
10. Hosny, A.Y. *Filtr. Sep.* **29** (1992) 419.
11. Hosny, A.Y. *Separations Technology* **6** (1996) 9.
12. Inan, H.; Dimoglo, A.; Simsek, H.; Karpuzcu M. *Sep. Purif. Technol.* **36** (2004) 23.
13. Kim, B.R.; Anderson, S.G.; Zembla, J.F. *Water Environ. Res.* **64** (1992a) 258.
14. Kim, B.R.; Kails, E.M.; Florkey, D.L.; Swatsenbarg, S.L.; Luciw, L.; Bailey, C.H.; Gaines, W.A.; Phillips J.H.; Kosokowsky, G.G. *Water Environ. Res.* **70** (1998) 1280.
15. Kim, B.R.; Matz, M.J.; Lapari, F. *J. Water Pollut. Control Fed.* **8** (1989) 1430.
16. Kim, B.R.; Zembla, J.F.; Anderson, S.G.; Stroup, D.P.; Rai, D.N. *Environ. Res.* **64** (1992b) 216.
17. Koren, J.P.K.; Syversen, U. *Filtr. Sep.* **32** (1995) 153.
18. Khoufi, S.; Feki, F.; Sayadi, S. *J. Hazard. Mater. B* **142** (2007) 58.
19. Ogutveren, U.B.; Koparal, S. *J. Environ. Sci. Health A* **32** (1997) 2507.
20. Pinotti, A.; Zaritzky, N. *Waste Manage.* **21** (2001) 535.
21. Rios, G.; Pazos, C.; Coca, J. *Colloid Surf. A* **138** (1998) 383.
22. Sánchez Calvo, L.; Leclerc, J.P.; Tanguy, G.; Cames, M.C.; Paternote, G.; Valentin, G.; Rostan, A.; Lapique, F. *Environ. Prog.* **22** (2003) 57.
23. Saur, I. F.; Rubach, S.; Forde, J.S.; Kjaerheim, G.; Syversen, U. *Filtr. Sep.* **33** (1996) 295.
24. Seo, G.T.; Lee, T.S.; Moon, B.H.; Choi, K.S.; Lee, H.D. *Water Sci. Technol.* **36** (1997) 275.
25. Sheng, H.; Lin, W.; Lan, J. *Water Res.* **32** (1998) 2680.
26. Shin, S.H.; Kim, D.S. *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 3040.
27. Tadros, T.F. *Pure & Appl. Chem.* **64** (1992) 1715.
28. Yang, C.L. *Sep. Purif. Technol.* **54** (2007) 388.
29. Zouboulis, A.I.; Avranas, A. *Colloid Surf. A* **172** (2000) 153.

5.5. COMPARACIÓN TÉCNICA Y DE COSTES OPERATIVOS ENTRE PROCESOS DE COAGULACIÓN CONVENCIONAL Y DE ELECTROCOAGULACIÓN

5.5.1. Generalidades

En numerosos trabajos se recogen las principales ventajas del proceso de electrocoagulación frente a la coagulación convencional. Entre éstas, destacan la simplicidad del equipamiento requerido y la facilidad en la automatización del proceso, ya que esta tecnología no requiere el manejo de reactivos químicos y, además, la cantidad de coagulante dosificado se puede controlar fácilmente manipulando la intensidad de corriente eléctrica aplicada (Chen, 2004). En este contexto, la pequeña demanda de corriente eléctrica permite que estos procesos puedan ser abastecidos mediante sistemas “verdes”, entre los que se pueden incluir a los basados en energía solar, eólica o incluso en el uso de celdas de combustible (Mollah et al., 2004). La autonomía de algunos de estos sistemas, abre la posibilidad del emplazamiento de este tipo de tecnologías en lugares aislados, en los que difícilmente son aplicables tecnologías más convencionales. En relación con el abastecimiento energético mediante celdas de combustible, es importante tener en cuenta que en el proceso de dosificación electroquímica de metal (Al o Fe) se generan cantidades importantes de hidrógeno de alta pureza, abriéndose la posibilidad de valorizar este subproducto mediante su posterior procesado en la celda de combustible.

Otras de las ventajas que presenta la tecnología de coagulación electroquímica de aguas residuales están asociadas a la formación de burbujas (de O_2 , y sobretodo, de H_2) en la superficie de los electrodos. Estas burbujas generan una turbulencia suave dentro del sistema que, a su vez, favorece el proceso de floculación, es decir, la colisión de las partículas desestabilizadas, para formar sólidos de mayor tamaño. Este proceso se denomina electrofloculación (Koren y Syversen, 1995; Saur et al., 1996). Además, los sólidos generados se adhieren a las burbujas de gas y, por tanto, son arrastrados a la parte superior del sistema (electroflotación) donde se pueden separar fácilmente mediante un simple sistema de rasquetas. Por tanto, con una configuración de celda electroquímica adecuada, en la que se favorezcan los procesos de electrofloculación y electroflotación, puede conseguirse la desestabilización de los contaminantes, la agregación y la separación de los mismos en una sola etapa (Hosny, 1992; Hosny, 1996; Chen et al., 2002). Por el contrario, en un proceso de coagulación convencional, es necesario el empleo de tres etapas sucesivas (Rossini et al., 1999): la primera requiere una agitación vigorosa para conseguir la mezcla del coagulante dosificado con el agua residual, en segundo lugar se emplea una etapa de agitación suave para favorecer la floculación de los contaminantes

desestabilizados y, por último, se requiere una etapa de separación de los sólidos, mediante sedimentación o flotación por aire disuelto.

Además de esta posible superioridad técnica, en diversos trabajos bibliográficos se señala como ventaja del proceso electroquímico sus menores costes de operación, comparados con los del proceso de adición convencional (Holt et al., 2002; Mollah et al., 2004). Así, en algunos trabajos publicados recientemente (Bayramoglu et al., 2007; Kobya et al., 2007), se estudia la comparación económica de procesos de coagulación convencional y electrocoagulación electroquímica en el tratamiento de aguas residuales textiles. La conclusión principal es que los costes totales del proceso convencional son superiores a los del proceso electroquímico, si bien hay que señalar que, en muchas ocasiones, estas evaluaciones económicas no comparan los costes de ambos procesos en iguales condiciones y, por tanto, pueden conducir a una interpretación equívoca de los resultados. No obstante, a pesar de estos buenos resultados mostrados en la bibliografía científica, esta circunstancia no se corresponde con su aplicación práctica en el tratamiento de efluentes industriales. De hecho, es una tecnología que en el momento actual se aplica en pocas ocasiones. La razón hay que buscarla en que existe la creencia en el mundo industrial de que esta tecnología tiene asociados unos costes muy superiores a los del tratamiento por coagulación convencional (por paralelismo con otras tecnologías electroquímicas).

Resulta, por tanto, evidente que, en las condiciones actuales, no deben emitirse juicios previos en cuanto a los costes de las distintas tecnologías de tratamiento, y que es necesario realizar estudios de evaluación económica comparativa entre ellas, aplicados a las mismas condiciones, a fin de que el resultado del estudio sea representativo.

5.5.2. Objetivos

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se pretende realizar una comparación técnica y económica preliminar de los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación, a partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores de discusión de resultados de esta memoria (5.1, 5.2, 5.3 y 5.4).

Para la consecución de tales objetivos, se han comparado los resultados alcanzados en ambos procesos, en cuanto a la eficacia de tratamiento alcanzada para similares condiciones de operación. Asimismo, se ha realizado una comparación económica preliminar, en la que, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta investigación, así como presupuestos de los reactivos y planchas de aluminio necesarios en procesos de

coagulación convencional y electrocoagulación, se han estimado los costes de la dosificación de aluminio por ambas vías, y se han comparado los mismos en base a las dosis de aluminio necesarias para tratar diferentes tipos de aguas residuales.

5.5.3. Comparación técnica de los procesos de coagulación en el tratamiento de los tres tipos de aguas residuales estudiadas

En anteriores apartados de esta memoria (apartados 5.2.4, 5.3.4 y 5.4.4) se han discutido las principales similitudes y diferencias entre los procesos de electrocoagulación y coagulación convencional, en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con caolinita y NET, y para procesos de desestabilización de emulsiones de aceite en agua.

Como se ha indicado, la eficacia del tratamiento está relacionada, fundamentalmente, con la dosis de aluminio y el pH alcanzados en estado estacionario en el sistema, y no con el tipo de dosificación de aluminio (adición de una disolución de sal de aluminio o disolución electroquímica de superficies de aluminio). En este contexto, en la Figura 5.78 se resumen en forma gráfica algunos resultados alcanzados en experimentos de dosificación de aluminio por vía electroquímica y convencional, en el tratamiento de los tres tipos de aguas residuales (condiciones similares de dosis de aluminio y pH de estado estacionario). Como criterio para la selección de experimentos se ha tomado el considerar aquellos en los que la diferencia entre ambos parámetros, en ambos tipos de procesos, es inferior al 10%. La Tabla 5.22 muestra los experimentos utilizados y una etiqueta numérica que permite identificarlos en la Figura 5.78. Los datos han sido ordenados en orden creciente de porcentaje de eliminación conseguido en el estado estacionario. Como se puede observar, la eficacia de ambos procesos no depende de la tecnología de dosificación empleada, ya que, independientemente del agua residual tratada, ninguno de los dos procesos obtiene eficacias significativamente superiores al otro.

Como se indicó anteriormente, la metodología experimental utilizada en esta investigación ha ido dirigida a no favorecer los procesos paralelos de electrofloculación y electroflotación que lleva consigo asociados la coagulación asistida electroquímicamente. De esta forma, se ha podido valorar únicamente la diferencia entre las metodologías de dosificación de reactivo, dado que esta tesis forma parte de un proyecto de investigación más amplio en el que se pretenden evaluar por separado, y en su conjunto, el efecto de cada una de estas tecnologías.

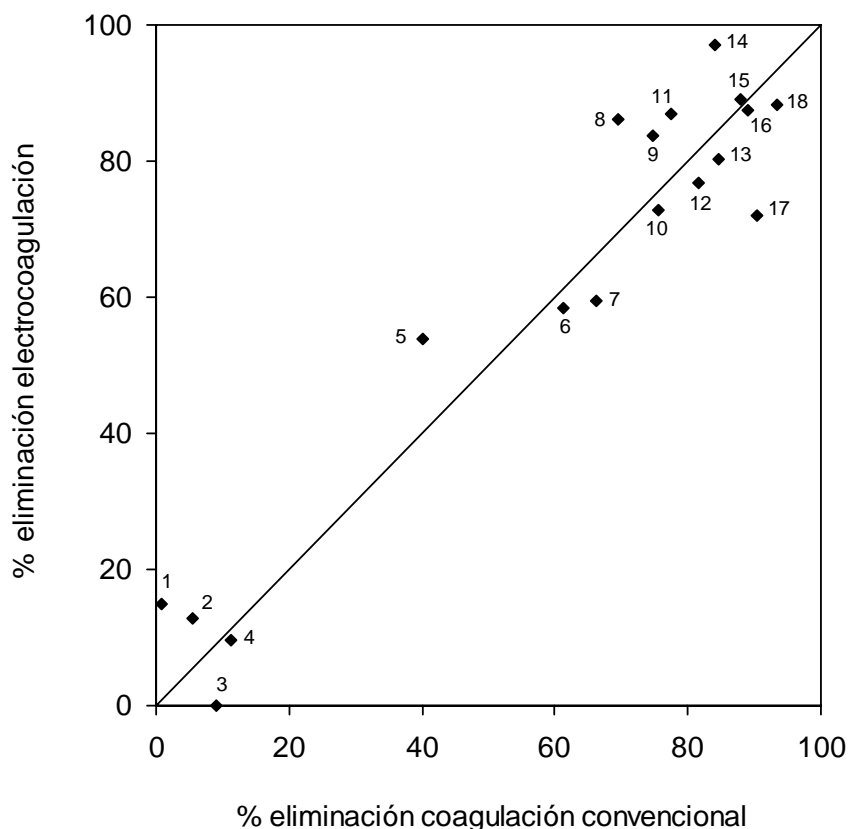


Figura 5.78. Comparación de la eficacia de los procesos de coagulación convencional y electroquímica de los tres tipos de aguas residuales. Las condiciones experimentales en resumen en la Tabla 5.22.

Por tanto, se puede afirmar que, en lo que respecta a la dosificación de reactivo, no existe una diferencia significativa de resultados entre ambas tecnologías de tratamiento, cuando se alcanzan los mismos valores de pH y de concentración de aluminio en el medio de reacción. Sin embargo, y de acuerdo con lo expuesto, sí existen diferencias operativas importantes: el cambio de pH que genera cada sistema de dosificación. El proceso electroquímico da lugar, como producto neto final, a la formación de hidróxido de aluminio y, como consecuencia, dosis crecientes de aluminio conducen a una alcalinización del medio. Dado que este compuesto es muy insoluble, es, a efectos prácticos, imposible de ser utilizado como agente coagulante en procesos de dosificación convencional, por lo que normalmente el aluminio se añade en forma de disoluciones de sales (cloruros o sulfatos), cuyo comportamiento es el típico de un ácido de Lewis, y que por hidrólisis del agua tienden a acidificar el medio de reacción.

Tabla 5.22. Condiciones experimentales de los experimentos mostrados en la Figura 5.78. Temperatura: 25 °C.

nº etiqueta	Tipo de contaminante / concentración, mg dm ⁻³	Concentración de aluminio estado estacionario, mg dm ⁻³	Medio soporte / concentración, mg dm ⁻³	pH en estado estacionario	
				Electroquímico	Convencional
1	NET / 100	15	NaCl / 2450	10,7	11,3
2	Caolinita / 250	3	NaCl / 2450	5,3	4,9
3	Aceite / 3000	60	NaCl / 2450	10,5	11,0
4	Caolinita / 1000	3	NaCl / 2450	11,8	12,0
5	Aceite / 3000	60	NaCl / 2450	5,1	5,6
6	NET / 100	15	NaCl / 2450	1,0	1,1
7	NET / 100	15	NaCl / 2450	3,6	3,9
8	Caolinita / 1000	3	NaCl / 2450	5,3	5,4
9	Caolinita / 1000	3	NaCl / 2450	2,0	2,1
10	Caolinita / 1000	3	NaCl / 2450	4,5	4,2
11	NET / 100	15	NaCl / 2450	2,2	2,0
12	Caolinita / 1000	5	NaCl / 2450	5,2	4,9
13	Aceite / 3000	60	NaCl / 2450	8,0	8,3
14	NET / 100	15	Na ₂ SO ₄ / 3000	5,3	4,8
15	Aceite / 3000	85	NaCl / 2450	8,8	7,9
16	Aceite / 1500	60	NaCl / 2450	8,3	7,5
17	Aceite / 3000	60	NaCl / 2450	6,3	7,0
18	NET / 100	15	NaCl / 2450	5,6	6,0

Así, para un caso dado de tratamiento de un agua residual (con un contaminante a eliminar determinado), se puede afirmar que el uso de uno u otro proceso será más adecuado en función del pH inicial del agua residual, de las características del contaminante, y de los requerimientos de pH del agua a la salida del tratamiento. Así, en los casos en los que sea conveniente un ligero aumento en el pH de agua residual (al tiempo que se elimina el contaminante), estará más indicado el uso de un proceso de electrocoagulación. Por el contrario, si el pH a la salida del tratamiento del agua residual precisa un descenso respecto al valor inicial, estará recomendado el uso de un proceso de coagulación química convencional. En todo caso, una experimentación a nivel de planta bancada ayudará a clarificar cual de las dos tecnologías puede, para cada caso concreto, conseguir una mayor eficiencia en el tratamiento. La coexistencia de varios mecanismos de coagulación muy diferenciados hace prácticamente imposible predecir de forma teórica cual va a ser el resultado final de este tratamiento. Un último aspecto muy significativo de la experimentación desarrollada es que las condiciones fluidodinámicas son muy importantes

en este tipo de tratamiento. Por este motivo, los ampliamente utilizados ensayos de jarra (jar test) pueden no ser una metodología óptima para la determinación de las mejores condiciones de coagulación.

5.5.4. Comparación preliminar de los costes de operación de los procesos de coagulación electroquímica y convencional

Dado que las diferencias en cuanto a resultados operativos de ambas técnicas son prácticamente inexistentes (al menos cuando no se potencian los procesos de electrofloculación y electroflotación), la comparación de los costes de tratamiento cobra una gran importancia a la hora de establecer la recomendación de uso de una tecnología concreta. En principio, la realización de esta estimación económica no ha sido un objetivo prioritario de esta tesis, ya que el presente trabajo es un primer estadio en el estudio de los procesos de electrocoagulación y, en la planificación del trabajo global, tan sólo está considerada una evaluación económica una vez que se hayan estudiado con detalle el funcionamiento de los procesos de floculación y de flotación asistidos electroquímicamente. Por este motivo, en este apartado tan sólo se pretende realizar una estimación económica preliminar (y no un análisis económico exhaustivo) de los costes operativos de ambos procesos. De este modo, no se pretende calcular el coste del tratamiento en cada uno de los casos, sino más bien estimar la diferencia de costes operativos que existe entre ambas tecnologías de dosificación. En este contexto, las partidas de costes que pueden suponerse similares en ambos procesos (p.e. la mano de obra, gestión de los residuos sólidos, etc.), se han obviado en esta estimación.

Con todo esto, para la estimación de los costes de operación de ambos procesos se han considerado las siguientes premisas:

- La mano de obra (persona-hora) necesaria en ambos procesos será similar, a pesar del manejo de reactivos que conlleva el tratamiento convencional, ya que ambos procesos pueden ser fácilmente automatizados. Asimismo, la cantidad de lodos generada en ambos procesos será parecida y, por tanto, los costes de gestión de los mismos también serán muy similares. No obstante, también cabe matizar que, en numerosos trabajos existentes en bibliografía, se afirma que en el proceso de electrocoagulación se produce una menor cantidad de lodos, siendo los mismos más compactos y con menor cantidad de agua retenida (Rajeshwar e Ibáñez, 1997). En este contexto, y dado que se considera que ambas partidas son similares, no se tendrán en cuenta a efectos de comparación. La energía para el

bombeo del agua residual sería la misma en ambos tratamientos y, por tanto, también se ha obviado en el cálculo.

- La celda electroquímica donde se lleva a cabo el proceso de dosificación de aluminio se diseña de forma que favorezca los procesos de mezclado de especies coagulantes y de electrofloculación, mediante el aprovechamiento de la turbulencia generada por las microburbujas producidas en los ánodos y cátodos. En principio, esto no encarece el coste de la celda, ya que una simple disposición de los electrodos en forma paralela y ligeramente inclinada permite garantizar ambos efectos. Como consecuencia, no es necesario el aporte de agitación mecánica, como en el caso del proceso de coagulación convencional, ni para favorecer el proceso de coagulación, ni para el proceso de floculación. Tampoco es necesario considerar el consumo energético derivado de la disolución de reactivos sólidos (sales) para generar el reactivo líquido dosificado en el proceso de coagulación. En este contexto las figuras 5.79 y 5.80 muestran, respectivamente, el efecto de la intensidad de corriente en la generación de microburbujas en un prototipo *mockup* (planta para estudiar efectos fluidodinámicos) de celda electroquímica a escala bancada, y un proceso completo de coagulación asistida electroquímicamente de una disolución de Negro de Eriocromo T en el que se observa claramente el efecto de mezcla y de separación realizado por las microburbujas.
- Para el cálculo de la potencia de agitación necesaria en los procesos de coagulación química se ha empleado el parámetro gradiente de velocidad G (s^{-1}), que es función de la velocidad de agitación, del tipo de agitador empleado, y de la relación entre las dimensiones del tanque y del agitador. Este parámetro se relaciona con la potencia de agitación, P (W), mediante la ecuación 5.31, donde μ ($Kg\ m^{-1}\ s^{-1}$) es la viscosidad de la mezcla líquida, y V (m^3) el volumen del tanque. Para la etapa de preparación de la disolución de reactivo coagulante se ha fijado un valor medio de gradiente de velocidad de $700\ s^{-1}$ durante 10 minutos, y el valor de viscosidad se ha aproximado al del agua. Para calcular la potencia de agitación necesaria en las etapas de coagulación y floculación del agua residual, en la bibliografía se recogen valores típicos para este parámetro de $900\ s^{-1}$ durante 30 s de agitación para la etapa de coagulación (Mhaisalkar et al., 1991), y de $25\ s^{-1}$ durante 30 minutos para la etapa de floculación (Rossini et al., 1999).

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}} \quad [5.31]$$

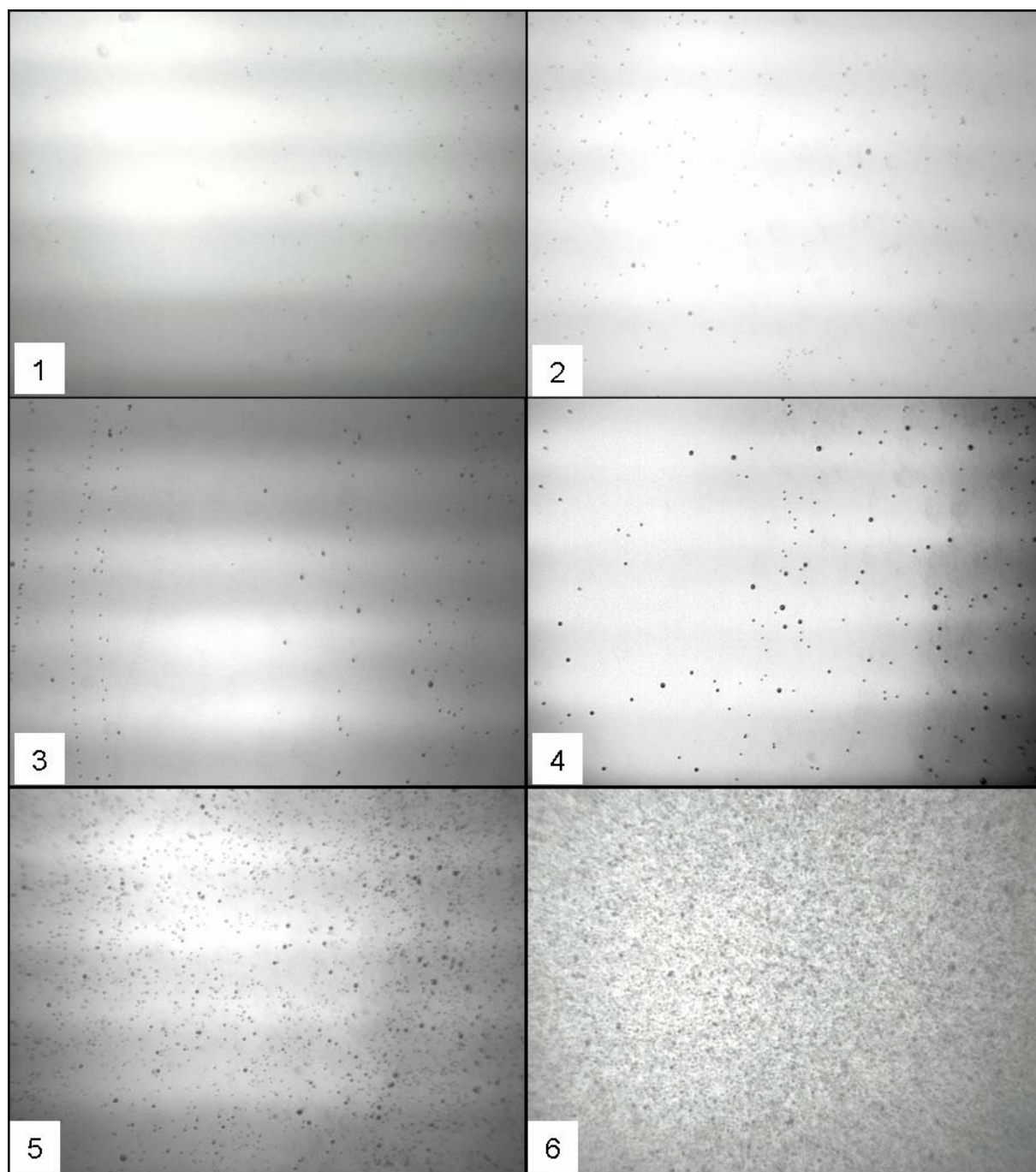


Figura 5.79. Imágenes de un proceso de electroflotación, llevado a cabo en una celda electroquímica de demostración, equipada con un ánodo de titanio y un cátodo de aluminio. Concentración de NaCl: 5000 mg dm^{-3} ; pH inicial: 7; Volumen: $1,0 \text{ dm}^{-3}$. Intensidad de corriente: (1) 0,03 A, (2) 0,10 A, (3) 0,20 A, (4) 0,30 A, (5) 0,42 A y (6), 0,52 A. A simple vista, se observa la formación de un mayor número de burbujas, así como el tamaño creciente de las mismas con el aumento de la intensidad de corriente eléctrica aplicada. Este hecho, ha sido confirmado mediante un software de tratamiento de imágenes, que permite la cuantificación del número de burbujas, así como el cálculo del tamaño de las mismas.

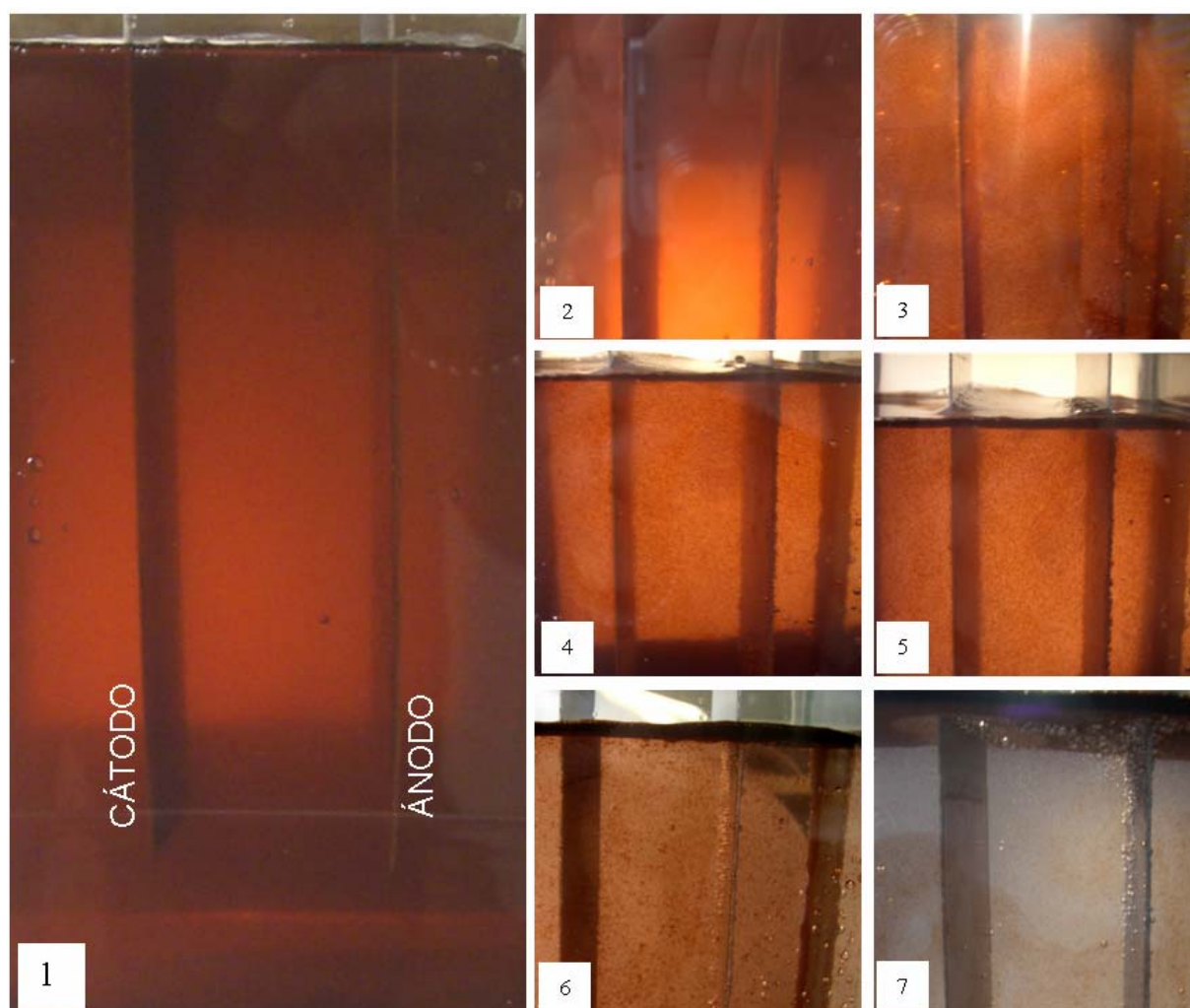


Figura 5.80. Imágenes de un proceso de electrocoagulación de NET con electrodos de aluminio, llevado a cabo en una celda de demostración. Concentración de NET: 50 mg dm^{-3} ; pH inicial: 2; concentración de NaCl: 5000 mg dm^{-3} ; Intensidad de corriente: $0,15 \text{ A}$; Volumen: $1,0 \text{ dm}^3$. (1) Imagen de la celda electroquímica de demostración, tiempo: 0 s, antes de pasar corriente eléctrica. (2) tiempo: 10 s, con la aplicación de la corriente eléctrica se aprecia la aparición de burbujas sobre los electrodos, especialmente abundantes sobre el cátodo. (3) tiempo: 30 s, en esta imagen se aprecia la aparición de los primeros flóculos, y la generación de turbulencia por la acción de las burbujas formadas. (4) y (5), tiempos 60 y 120 s, se observa la creciente formación de flóculos, que flotan debido a la acción de las burbujas, y el aumento de tamaño de los mismos a tiempos crecientes. Además se puede observar la formación de una fase de sólidos en la parte superior de la celda. (6) tiempo: 240 s, se observa la clarificación de la disolución de NET debido a la electroflotación de los flóculos formados. (7) Tiempo: 480 s, se observa como ha disminuido de forma importante el color de la disolución de NET, por la eliminación de este compuesto mediante el proceso de electrocoagulación-electroflotación.

- Para la estimación de los costes operativos del proceso de coagulación química se ha tenido en cuenta el precio de los reactivos y el de la energía consumida en la mezcla o preparación de la disolución de coagulante (en los casos que procede), en su bombeo y en la agitación en las etapas de coagulación y floculación. Para calcular los costes de los reactivos se han pedido presupuestos a diferentes empresas suministradoras, con el fin de disponer de datos fiables de los precios de aluminio en sus diferentes formas. La Tabla 5.23 recoge los precios de los reactivos empleados en el cálculo, así como sus características. Obviamente, en el segundo caso no se han considerado costes energéticos derivados de la preparación de la disolución, ya que el reactivo viene preparado para su dosificación directa. Para la evaluación de los costes energéticos se ha considerado que el coste de la electricidad es de $0,10 \text{ € (kWh)}^{-1}$.

Tabla 5.23. Precio y características de las sales de aluminio empleadas comúnmente en la coagulación convencional.

Nombre del producto	Estado físico	Pureza en sal, % p/p	g Al Kg^{-1} coagulante	Precio, € kg^{-1} coagulante	Precio, € Kg^{-1} Al
Sulfato de aluminio	Sólido	100 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	90,8	0,41	4,513
Policloruro de aluminio	Líquido	40 % en Al_2O_3	185,3	0,50	2,361

- Para la estimación de los costes operativos del proceso de electrocoagulación se han tenido en cuenta los costes de la materia prima (planchas de aluminio) y los costes energéticos derivados de su disolución electroquímica. Para las planchas de aluminio, se ha considerado la adquisición de planchas de aluminio (calidad Al 1050) de dimensiones de 2 x 1 m, con un grosor de 1 mm. El precio medio de este material está alrededor de $3,85 \text{ € Kg}^{-1}$ Al. Para la evaluación de los costes energéticos se ha considerado que el coste de la electricidad es de $0,10 \text{ € (kWh)}^{-1}$. Para el cálculo del consumo energético de la electrodisolución de aluminio, se han tenido en cuenta los resultados obtenidos en el apartado 5.1.4 de este trabajo. Así, se ha considerado que el proceso de generación de aluminio no atiende a la Ley de Faraday, debido a la corrosión en la superficie de los electrodos y, por tanto, se obtienen concentraciones de aluminio superiores a las predichas teóricamente. Con este objetivo, se ha realizado un ajuste entre los valores de concentración de aluminio generada y el rendimiento de electrodisolución respecto a la ley de

Faraday. Por tanto, en el cálculo de la relación entre la intensidad de corriente y la cantidad de aluminio generada, se ha empleado la ecuación empírica 5.32, que procede de la expresión de la Ley de Faraday, multiplicada por el parámetro x , que representa el rendimiento (en tanto por uno) de electrodisolución respecto al valor teórico. En esta expresión, A_d es la cantidad de aluminio que se disuelve (g Al s^{-1}), I (A) es la intensidad de corriente, P_a es el peso atómico del aluminio, F es la constante de Faraday ($\text{C mol}^{-1} \text{e}^-$), y e es la cantidad de electrones que se consumen en la electrodisolución de un átomo de aluminio ($\text{mol e}^- \text{mol}^{-1} \text{Al}$). A partir de esta expresión, y dado que la potencia consumida P (W) es igual al producto de la intensidad (I , A) por el voltaje (E_v , V), el consumo de energía (CE , $\text{W s g}^{-1} \text{Al}$) requerida en la electrodisolución de una cantidad de aluminio dada puede estimarse mediante la ecuación 5.33, y conocido el precio del kWh, puede calcularse el coste de la electrodisolución. El voltaje de celda ha sido fijado, en base a los resultados experimentales, en los valores que se recogen en la Tabla 5.24, aunque este parámetro dependerá de la conductividad de agua residual a tratar.

$$A_d = \frac{I \cdot P_a \cdot x}{F \cdot e} \quad [5.32]$$

$$CE = \frac{I \cdot E_v}{A_d} = \frac{F \cdot e}{P_a \cdot x} \quad [5.33]$$

Tabla 5.24. Rendimientos del proceso y potenciales típicos de celda en el proceso de electrodisolución de aluminio.

Dosis de aluminio nominal, mg dm^{-3}	Rendimiento de electrodisolución, x , %	Potencial de celda, E_v , V
3	350	1,0
15	290	1,5
60	170	3,5

- Respecto a la etapa de separación de sólidos en el caso de la coagulación convencional, se ha supuesto el caso más favorable, en el que los sólidos sedimenten rápidamente, y no sea necesaria una etapa de flotación por aire disuelto, que encarecería notablemente el tratamiento. En este contexto, la adherencia de las microburbujas generadas en el proceso electroquímico

favorecería la separación de contaminantes por flotación, aunque no se va a considerar este efecto en la evaluación de costes.

- Por último, como se está considerando un caso hipotético general, se ha supuesto que no será necesario un ajuste del pH final del efluente, es decir, ni una alcalinización en el caso del proceso convencional (por el descenso de pH que produce el tratamiento), ni una acidificación en el caso del proceso electroquímico (por el aumento de pH que causa este proceso). Sin embargo, para la comparación de los costes de ambos procesos en el tratamiento de un agua residual dada, sería necesario considerar esta partida para la estimación de los mismos.

Los costes de operación dependen de las características de agua residual a tratar, y especialmente de la dosis de coagulante necesaria para completar este tratamiento. Por este motivo, se ha realizado la evaluación para tres casos de tratamiento de aguas en los que se necesiten dosis de aluminio similares a las empleadas en el tratamiento de cada una de las aguas modelo empleadas en esta investigación, es decir, dosis de aluminio en torno a 3, 15 y 60 mg Al dm⁻³.

Los costes operativos derivados del proceso de coagulación química se muestran en la Tabla 5.25. Por su parte, los costes operativos del proceso asistido electroquímicamente se detallan en la Tabla 5.26. La Figura 5.81 muestra en forma gráfica la comparación de los resultados obtenidos para los tres casos estudiados.

Se observa que los costes operativos de las tres alternativas estudiadas están en el mismo orden de magnitud, y que son función de la dosificación necesaria, incrementándose con esta. En todos los casos, el tratamiento de coagulación convencional por adición de sulfato de aluminio es el que presenta mayores costes de operación. Esta circunstancia puede ser justificada teniendo en cuenta que este coagulante es el que presenta el mayor precio unitario, y que, además, requiere un consumo energético importante por la necesidad de la disolución del mismo, ya que es suministrado en forma sólida y, aunque su solubilidad no es baja (desde el punto de vista termodinámico), presenta una elevada dificultad de disolución (desde el punto de vista cinético).

Tabla 5.25. Resumen de los costes de tratamiento de aguas residuales mediante coagulación convencional en función de la dosis de aluminio y del coagulante empleado.

Coagulante	⁽¹⁾ Precio € Kg ⁻¹ Al	⁽²⁾ Disoluc. € Kg ⁻¹ Al	⁽³⁾ Bombeo € Kg ⁻¹ Al	⁽⁴⁾ Subtotal € Kg ⁻¹ Al	⁽⁵⁾ Dosis Kg Al m ⁻³	⁽⁶⁾ Costes € m ⁻³	⁽⁷⁾ Agitac. € m ⁻³	⁽⁸⁾ TOTAL € m ⁻³
Sulfato de aluminio	4,513	0,054	0,000	4,567	0,003	0,014	0,042	0,056
					0,015	0,069		0,111
					0,060	0,274		0,316
Policloruro de aluminio	2,361	-	0,000	2,361	0,003	0,003		0,045
					0,015	0,035		0,078
					0,060	0,142		0,184

⁽¹⁾Precio: precio del coagulante suministrado.

⁽²⁾Disoluc.: Costes energéticos de agitación para preparar la disolución de coagulante. Se ha de tener en cuenta que el policloruro de aluminio comercial puede ser dosificado directamente, en tanto que el sulfato de aluminio ha de ser preparado.

⁽³⁾Bombeo: Costes energéticos de bombeo del coagulante evaluados mediante la ecuación $P = \frac{\rho \cdot g \cdot q \cdot H}{\eta_b \cdot \eta_m}$, donde P (W) es la potencia, g (m s⁻²) es la aceleración de la gravedad, q (m³ s⁻¹) es el caudal de líquido, H (m) es la altura, y η_b y η_m (en tanto por uno) son el rendimiento de la bomba y del motor, respectivamente. Las densidades de las disoluciones de coagulante son 1000 y 1355 Kg m⁻³, para sulfato y policloruro de aluminio, respectivamente. Se observa que los costes de bombeo de coagulante son despreciables en ambos coagulantes estudiados.

⁽⁴⁾Subtotal: suma de (1), (2) y (3). Representa el coste de la dosificación de aluminio por Kg de Aluminio.

⁽⁵⁾Dosis: dosis de aluminio adicionada al agua residual.

⁽⁶⁾Costes: producto de (4) y (5). Representa el coste de la dosificación de aluminio por m³ de agua residual tratada.

⁽⁷⁾Agitac.: costes energéticos de agitación para las etapas de coagulación (0,041€ m⁻³) y de floculación (0,002 € m⁻³).

⁽⁸⁾TOTAL: suma de (6) y (7). Costes operativos del proceso de coagulación convencional.

Tabla 5.26. Resumen de los costes de tratamiento de aguas residuales mediante electrocoagulación en función de la dosis de aluminio (coste de aluminio como materia prima: 3,85 € Kg⁻¹ Al).

Dosis de aluminio, Kg Al m ⁻³ agua tratada	Coste energético de electrodisolución, € Kg ⁻¹ Al	Costes totales*, € Kg ⁻¹ Al	TOTAL, € m ⁻³
0,003	0,085	3,935	0,016
0,015	0,155	4,005	0,060
0,060	0,615	4,465	0,268

* Los costes totales (€ Kg⁻¹ Al) se calculan sumando el coste de las planchas de aluminio y el coste energético de su electrodisolución. Para el cálculo de los costes totales (TOTAL) en € m⁻³ de agua tratada, sólo es necesario realizar el producto de la dosis de aluminio necesaria y los costes totales en € Kg⁻¹ Al.

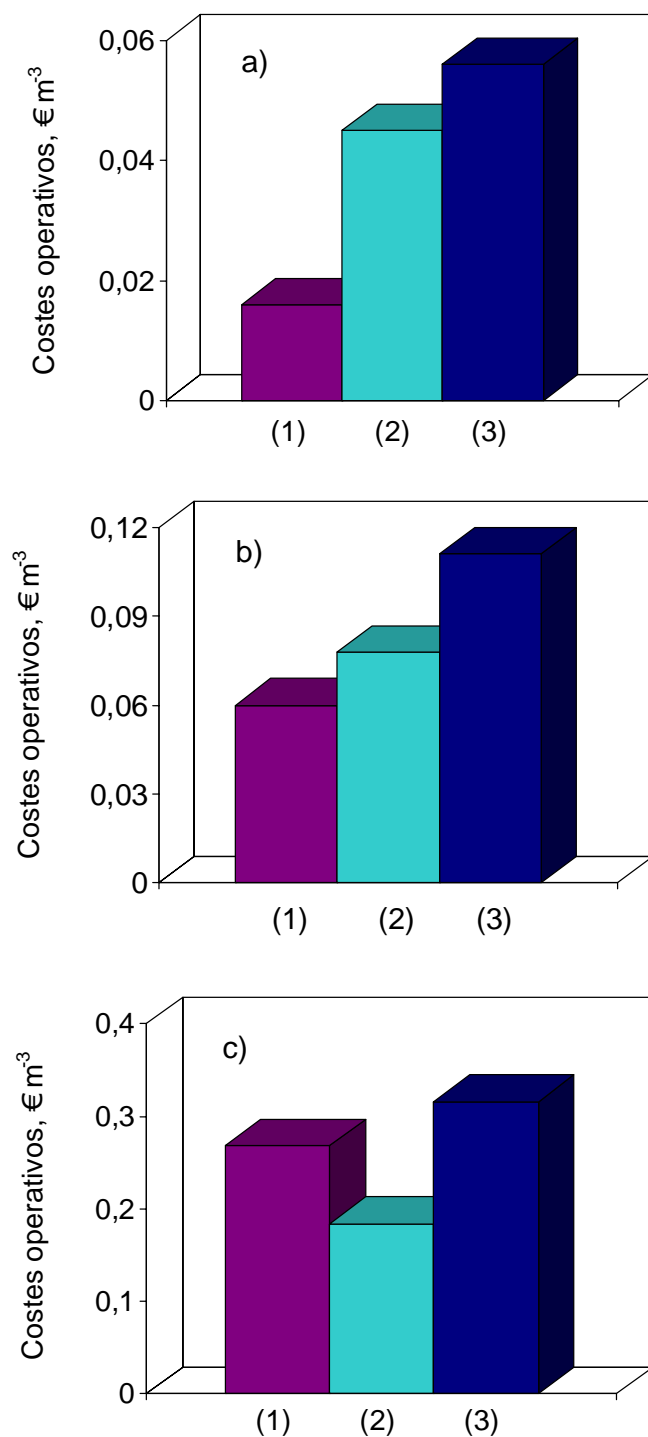


Figura 5.81. Comparación de los costes operativos de los procesos de electrocoagulación y coagulación convencional en el tratamiento de aguas residuales que requieren dosis de aluminio de: a) 3 mg dm⁻³ de aluminio, b) 15 mg dm⁻³ de aluminio, y b) 60 mg dm⁻³ de aluminio. Los costes corresponden a los tratamientos: (1) ■ Electrocoagulación, (2) ■ Coagulación convencional con policloruro de aluminio, y (3) ■ Coagulación convencional con sulfato de aluminio.

Por otro lado, para dosis de aluminio pequeñas e intermedias (3 y 15 mg dm⁻³), se observa que el proceso de electrocoagulación presenta los menores costes operativos. En este contexto, para la menor dosis de aluminio, la diferencia entre los costes de operación del proceso electroquímico y el convencional se hace muy acusada. Este hecho puede ser justificado teniendo en cuenta que en proceso convencional existen unos costes fijos derivados de las necesidades de mezclado (0,042 € m⁻³, ver Tabla 5.25), en tanto que en los procesos electroquímicos estas necesidades están cubiertas como consecuencia de la turbulencia generada por la formación de burbujas de oxígeno e hidrógeno (con lo que no existen costes adicionales).

Por último, se observa que al aumentar la dosis de aluminio suministrado, los costes operativos del proceso de electrocoagulación llegan a ser superiores a los estimados para el proceso de coagulación convencional con policloruro de aluminio. Esta circunstancia puede justificarse analizando la estimación económica realizada, ya que al aumentar la cantidad de aluminio a electrodisolver, existen dos parámetros que disminuyen el rendimiento del proceso: el primero es que a elevadas cargas eléctricas, el rendimiento de electrodisolución (x) decrece, y el segundo es que valores elevados de la carga eléctrica requieren valores elevados de intensidad de corriente, lo que conlleva asociado un aumento en el potencial de la celda (E_v), y éste a su vez un aumento en la potencia consumida ($P = I \cdot E_v$). Este segundo factor (aumento del voltaje con el aumento de la intensidad de corriente), está estrechamente relacionado con las características del agua residual y, por tanto, el tratamiento de electrocoagulación presentará bajos costes operativos si la conductividad del agua a tratar es elevada. En este punto, cabe destacar que la evaluación económica se ha realizado en procesos en los que no se favorece el efecto de mezcla (floculación) y de separación (flotación) generado por las microburbujas de oxígeno e hidrógeno formadas en los electrodos. Dado que al aumentar la intensidad aumentará la cantidad de estas microburbujas, es previsible que el rendimiento de los procesos de floculación y de flotación asistidos electroquímicamente se incremente notablemente por lo que probablemente esto conducirá a una reducción de costes en el proceso global de tratamiento.

5.5.5. Conclusiones

En general, en lo que respecta a la metodología de dosificación de reactivo, no existe una diferencia significativa entre la tecnología convencional y electroquímica de tratamiento, cuando se alcanzan los mismos valores de pH y de concentración de aluminio en el medio de reacción y, además, se utiliza un mismo patrón de flujo. En cuanto a consideraciones económicas, se han obtenido mayores costes de operación (para

dosificaciones en el intervalo 3-60 mg dm⁻³ de aluminio) en el proceso de coagulación química convencional con sulfato de aluminio. Respecto al uso de electrocoagulación o coagulación con policloruro de aluminio, para dosis de aluminio pequeñas y moderadas, los costes operativos del proceso de electrocoagulación son inferiores a los del proceso de coagulación química, situación que se invierte cuando se requieren elevadas dosis de aluminio. Esta circunstancia se justifica en base al menor rendimiento de electrodisolución a elevadas cargas eléctricas, y al aumento del potencial de celda con el aumento de la intensidad de corriente. En este contexto, es importante considerar que aunque desde el punto de vista de un proceso en el que sólo se prima a la coagulación esta observación supone una desventaja del proceso electroquímico, es previsible que el rendimiento de los procesos de floculación y de flotación asistidos electroquímicamente se incremente notablemente (como consecuencia del incremento en la generación de gases) por lo que probablemente esto conducirá a una reducción de costes en el proceso global de tratamiento.

5.5.6. Bibliografía

1. Bayramoglu, M.; Eyvaz, M.; Kobya, M. *Chem. Eng. J.* **128** (2007) 155.
2. Chen, G. *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 11.
3. Chen, X.; Chen, G.; Yue, P.L. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 778.
4. Holt, P.K.; Barton, G.W.; Wark M.; Mitchell, C.A. *Colloids Surf. A*, **211** (2002) 233.
5. Hosny, A.Y. *Filtr. Sep.* **29** (1992) 419.
6. Hosny, A.Y. *Separations Technology* **6** (1996) 9.
7. Kobya, M.; Bayramoglu, M.; Eyvaz, M. *J. Hazard. Mater. B* **148** (2007) 311.
8. Koren, J.P.K.; Syversen, U. *Filtr. Sep.* **32** (1995) 153.
9. Mhaisalkar, V.A.; Paramasivam, R.; Bhole, A. G. *Water Res.* **25** (1991) 43.
10. Mollah, M.Y.A.; Morkovsky, P.; Gomes, J.A.G.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D.L. *J. Hazard. Mater. B* **114** (2004) 199.
11. Rajeshwar, K.; Ibañez, J. *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press. London, UK (1997).
12. Rossini, M.; Garrido, J.G.; Galluzzo, M. *Water Res.* **33** (1999) 1817.
13. Saur, I. F.; Rubach, S.; Forde, J.S.; Kjaerheim, G.; Syversen, U. *Filtr. Sep.* **33** (1996) 295.

5.6. MODELACIÓN DE LOS PROCESOS DE COAGULACIÓN Y ELECTROCOAGULACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

5.6.1. Generalidades

El desarrollo de modelos matemáticos descriptivos, que justifiquen adecuadamente los procesos que ocurren en un sistema, es importante, ya que permite validar las teorías en que se basa el modelo y, por tanto, conocer con mayor grado de detalle el sistema físico cuya descripción se pretende realizar. Con posterioridad, estos modelos una vez validados, pueden ser utilizados para el diseño de procesos, y para el análisis de posibles situaciones de operación. Por este motivo, en los últimos años se han desarrollado diversos modelos para justificar el comportamiento del proceso de coagulación asistida electroquímicamente de distintos tipos de aguas residuales, aunque todavía se está lejos de obtener un modelo que represente con fidelidad todos los procesos involucrados en este tipo de tratamientos. El estado actual de los conocimientos incluye a distintos modelos, que suponen diferentes aproximaciones descriptivas de algunos de los procesos físicos que realmente ocurren en el interior del reactor.

En este contexto, el grupo del Dr. Matteson (1995) ha desarrollado un modelo para el cálculo de la eficacia en procesos de electrocoagulación (con ánodos de hierro) de partículas suspendidas. Este modelo está fundamentado en que los iones generados en la electrodisolución del ánodo neutralizan la carga superficial de las partículas coloidales, y en que la eficacia del proceso es función de la velocidad electroforética de las partículas coloidales hacia el ánodo (al que las partículas son atraídas como consecuencia del campo eléctrico), y no de la velocidad de generación de hierro. La velocidad de electrocoagulación se representa mediante una ecuación cinética de segundo orden que incorpora la migración electroforética de las partículas hacia el ánodo.

Otra aproximación al problema es la propuesta por la Prof. Szpyrkowicz (2005). Esta aproximación se basa en considerar que las condiciones fluidodinámicas son las responsables de la eficacia del proceso. El modelo propuesto por esta profesora asume que los procesos de electrocoagulación ocurren en dos etapas sucesivas: coagulación y floculación-flotación. La coagulación se modeliza por medio de una cinética de orden cero (no afecta la concentración de contaminante ya que se asume que siempre estará en exceso), en tanto que la floculación-flotación por una cinética de orden uno, indicando que la eficacia del proceso se favorece por el número de choques entre partículas y, por tanto, por la concentración del contaminante. Los coeficientes cinéticos son relacionados con las

condiciones fluidodinámicas (potencia de mezcla, caudal) y con la densidad de corriente por medio de ecuaciones empíricas. En el caso de la etapa de coagulación, estas ecuaciones empíricas contienen también la información sobre el efecto del agente coagulante, ya que su dosificación está relacionada con la densidad de corriente empleada.

Una última aproximación al problema de modelado de la electrocoagulación es la propuesta por el grupo del Prof. Lapique (Carmona et al., 2006; Khemis et al., 2006). En ella se supone que la etapa limitante en los procesos de electrocoagulación es la reacción entre las especies contaminantes a coagular y los reactivos coagulantes empleados. Dado que esta reacción se presume rápida, el modelo desarrollado por este grupo asume constantes de pseudoequilibrio en la modelización de la interacción entre coagulantes y contaminantes. Para distintos procesos se suponen diferentes etapas de reacción para describir esta interacción. Así, para la predicción del proceso discontinuo de electrocoagulación en el tratamiento de suspensiones de aceite se propuso la adsorción de materia orgánica sobre precipitados de hidróxido de aluminio como mecanismo limitante (Carmona et al., 2006), y para el tratamiento de distintos residuos líquidos con contaminantes suspendidos (en los que la contaminación se englobaba dentro del parámetro DQO) se propuso un equilibrio global entre las especies de aluminio y el contaminante dispersado (Khemis et al., 2006).

Además de estas tres aproximaciones, existen otros modelos que, de modo puntual, reproducen determinados fenómenos que ocurren durante un tratamiento de electrocoagulación. De este modo, Chen et al. (2002) han obtenido modelos simplificados que permiten la estimación del voltaje de electrolisis requerido en un proceso de electrocoagulación, con electrodos de aluminio pasivados y no-pasivados. Asimismo, observaron que el pH y el caudal no influyen de forma importante en el potencial de electrolisis en el proceso de electrocoagulación. Por su parte, Emamjomeh y Sivakumar (2006) desarrollaron recientemente un modelo para la estimación de la constante de velocidad del proceso de eliminación de fluoruros en un tratamiento discontinuo de electrocoagulación-flotación. El modelo esta basado en la formulación de una ecuación empírica que incluye parámetros operacionales para calcular el tiempo de retención óptimo para la eliminación de fluoruros.

Con todo esto, y a pesar del esfuerzo llevado a cabo hasta el momento, la modelación de los procesos de coagulación y electrocoagulación tan sólo ha sido llevada a cabo de forma superficial y, por tanto, es necesario el desarrollo de investigaciones más profundas para establecer modelos que consideren los mecanismos de desestabilización que tienen

lugar en los sistemas, y que permitan una descripción de la sinergia de la coagulación con la tecnología electroquímica para distintos ejemplos de aguas residuales tipo.

5.6.2. Objetivos

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se pretende modelar los procesos de coagulación y electrocoagulación, con sales de aluminio hidrolizadas, para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con caolinita, con Negro de Eriocromo T (NET), y con emulsiones de aceite en agua. Asimismo, se pretende disponer de un entorno sencillo de simulación (hoja de cálculo Excel) que permita analizar el funcionamiento de los procesos en base a los modelos propuestos.

Para la consecución de tales objetivos se ha desarrollado un modelo físico-matemático basado en la descripción de la interacción existente entre las distintas especies de aluminio que se pueden generar y contaminantes tipo. Este modelo es multivariable y de parámetro globalizado (utiliza una aproximación macroscópica para describir las condiciones fluidodinámicas). El modelo no pretende reproducir todos los aspectos observados experimentalmente sino sólo los más significativos (el efecto de la dosificación de coagulante y del pH), asumiendo una descripción simplificada para aspectos muy puntuales (efectos del tipo de electrolito, etc.) que conducirían a incrementar innecesariamente, en el momento actual de la investigación, la complejidad del modelo.

5.6.3. Premisas generales para el desarrollo del modelo matemático de los procesos de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales

En este apartado se proponen las premisas fundamentales del modelo matemático que se plantea en esta tesis para representar los procesos de coagulación y electrocoagulación de distintos tipos de aguas residuales. Éstas son:

- La adición de coagulante al agua residual en los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación, tiene lugar en el reactor de coagulación química y la celda electroquímica, respectivamente.
- El modelo fluidodinámico de la celda de coagulación (química o electroquímica), es una aproximación macroscópica que considera que los parámetros sólo dependen

del tiempo y no de la posición y que, por tanto, no tiene en cuenta las condiciones de transporte de materia (convención, migración o difusión) que ocurren en su interior. Esta descripción de parámetro globalizado consigue disminuir notablemente la complejidad matemática del sistema e idealiza a la celda como un reactor de mezcla perfecta.

- En el caso de la celda electroquímica, a pesar de que las condiciones de pH son diferentes en las zonas cercanas a los electrodos y en el resto de la celda (y que esto pudiese conllevar a distintos procesos de coagulación en las diferentes zonas) se considera que los procesos de coagulación de contaminantes van a tener lugar únicamente en la zona general de la celda. Esto supone hacer despreciables los procesos de coagulación que pudieran ocurrir en las zonas cercanas a los electrodos, y se puede justificar porque el volumen de las mismas es despreciable respecto al volumen total de la celda.
- La concentración de las diferentes especies de aluminio presentes en el agua tratada es función del pH y de la concentración total de aluminio, y puede ser calculada mediante la aproximación de pseudoequilibrio descrita en el apartado 5.1.6. Para poder modelar los procesos de coagulación de forma efectiva (con un número mínimo de ecuaciones), una vez calculadas las especies reales de aluminio, éstas se clasifican en cinco categorías, o especies de coagulante en el modelo:
 - Al_0 que representa a la concentración total de aluminio
 - Al_1 representa el aluminio en forma de precipitados y corresponde al hidróxido de aluminio precipitado, $Al(OH)_3_{pre}$ de las especies químicas reales
 - Al_2 corresponde a las especies de aluminio que no son útiles en los procesos de coagulación, es decir, al hidróxido de aluminio soluble $Al(OH)_3_{sol}$ y a las especies aniónicas $Al(OH)_4^-$
 - Al_3 y Al_4 indican las especies catiónicas de aluminio libres y adsorbidas (respectivamente). La suma de Al_3 y Al_4 se obtiene de las especies catiónicas del modelo (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)_2^+$)

Todas estas especies del modelo se expresan en $mg\ dm^{-3}$. La concentración total de aluminio se puede expresar mediante la ecuación 5.34.

$$Al_0 = Al_1 + Al_2 + Al_3 + Al_4 \quad [5.34]$$

- Las especies poliméricas de aluminio no se consideran en la aproximación de pseudoequilibrio, debido a que las constantes de formación de las mismas están escasamente definidas en bibliografía, e incluso pueden encontrarse datos contradictorios de las mismas. Por tanto, el efecto de la desestabilización (neutralización de cargas) de los contaminantes mediante especies poliméricas de aluminio se representa en el modelo mediante la neutralización con las especies monoméricas catiónicas Al_3 y Al_4 .
- No se consideran los efectos de matriz generados por las especies de electrolito (especialmente sulfatos o cloruros) sobre la especiación del aluminio.
- Al igual que las especies de coagulante, en el modelo hay que clasificar a las especies contaminantes en diferentes categorías (especies de contaminante del modelo). Esta clasificación dependerá del tipo de contaminante, y de la reactividad de estas especies modeladas con respecto a las distintas especies coagulantes, y ha de hacerse solidariamente con la descripción de los procesos reactivos que se consideren en el modelo.
- Los procesos reactivos que involucran a especies de coagulante y especies contaminantes son muy rápidos y se puede asumir, sin cometer un gran error, hipótesis de pseudoequilibrio. Por tanto, el modelo propone que en todo momento el sistema se encuentra en estado de equilibrio y que cualquier modificación en las cantidades de coagulante o de contaminante lo que hará es evolucionar el sistema hacia un nuevo estado de equilibrio.

Estas premisas generales deben ser completadas con otras específicas de cada tipo de contaminante, que se van a detallar en los siguientes apartados para cada uno de los tres contaminantes-tipo estudiados en esta tesis.

5.6.4. Modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con caolinita

Una vez planteadas las premisas generales del modelo, en este apartado se desarrollan las premisas específicas del modelo matemático para la simulación de los procesos de coagulación y electrocoagulación (con sales de aluminio hidrolizadas) de aguas residuales

contaminadas con caolinita. Asimismo, se describe el cálculo de parámetros del modelo y se muestra la comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados a partir del modelo.

i) Planteamiento del modelo

Para la simulación de los procesos de coagulación y electrocoagulación en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con caolinita, el modelo considera las siguientes premisas adicionales:

- De acuerdo con lo expuesto en el apartado 5.2.3, el principal mecanismo de coagulación para este tipo de aguas residuales es la neutralización de cargas superficiales de las partículas de caolinita, bien por la adsorción de especies catiónicas de aluminio sobre las partículas, o bien mediante la precipitación de hidróxido de aluminio sobre su superficie (Neutralización por Precipitación Superficial, NPS). Para elevadas concentraciones de aluminio en el medio, también tendrá lugar la inmersión de las partículas de caolinita en un precipitado (flóculo de barrido). Además, de acuerdo con las observaciones experimentales es necesario considerar la neutralización de las cargas superficiales de la caolinita por la adsorción de protones en su superficie.
- La cantidad de caolinita contenida en la suspensión a tratar se expresa en términos de turbidez en el modelo, y la especiación de caolinita considera la siguientes contribuciones:
 - T_0 representa la turbidez total de la suspensión.
 - T_1 corresponde a la turbidez refractaria, es decir, a la turbidez que no puede ser eliminada mediante estos métodos de coagulación.
 - T_2 expresa la concentración de contaminante que se elimina por neutralización de carga con aluminio (o mediante NPS), bajo unas determinadas condiciones de operación.
 - T_3 indica la turbidez que se elimina mediante inmersión en precipitado, bajo unas determinadas condiciones de operación.
 - T_4 representa la turbidez que pudiendo ser eliminada, no lo es bajo unas determinadas condiciones de operación.
 - T_5 expresa la turbidez que es eliminada por neutralización de cargas mediante adsorción de protones.

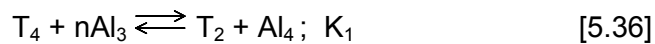
- T_6 expresa la turbidez que es eliminada por sedimentación de caolinita, y que ocurre sin adición de aluminio y bajo todas las condiciones de pH (que ha sido considerada de acuerdo a las observaciones experimentales)

Todas estas especies modelo se expresan en NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez). A partir de las definiciones anteriores, la turbidez total se puede expresar como suma del resto de contribuciones (ec. 5.35).

$$T_0 = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5 + T_6 \quad [5.35]$$

Los valores de T_0 , T_6 y T_r (turbidez remanente) son medidos experimentalmente en cada experimento. Para concentraciones iniciales de caolinita alrededor de 1000 mg dm^{-3} , el valor de T_0 es de 350 NTU y valores típicos para T_1 y T_6 son 50 y 25 NTU, respectivamente.

- Los mecanismos de desestabilización de caolinita por neutralización de su carga superficial se pueden expresar en términos de reacciones de equilibrio. Así, el equilibrio de coagulación de caolinita mediante neutralización de cargas con especies catiónicas de aluminio puede ser expresado mediante las ecuaciones 5.36 y 5.37, donde n es el coeficiente global de neutralización por especies de aluminio (expresado en NTU $(\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$).



$$T_2 = n \cdot \text{Al}_4 \quad [5.37]$$

El parámetro n no es constante, y su valor está relacionado (como se verá más adelante) con la prevalencia de la neutralización de cargas por adsorción de cationes de aluminio o por precipitación superficial. La constante de equilibrio es K_1 y se define en la ecuación 5.38.

$$K_1 = \frac{T_2}{\text{Al}_3 \cdot T_4} \quad [5.38]$$

- Además de la neutralización de cargas por especies de aluminio, experimentalmente se ha observado la neutralización de cargas de las partículas de caolinita por adsorción de protones. El equilibrio de eliminación de turbidez por adsorción de protones se puede expresar mediante la ecuación 5.39, y su constante de equilibrio K_2 puede ser calculada con la ecuación 5.40.



$$K_2 = \frac{T_5}{[H^+] \cdot T_4} \quad [5.40]$$

- Por último, la inmersión de las partículas de caolinita en un precipitado en formación (flóculo de barrido) puede ser expresado mediante la ecuación 5.41, donde m es el coeficiente global de inmersión de las partículas en un precipitado (expresado en NTU (mg Al dm⁻³)⁻¹), que puede ser estimado a partir de observaciones experimentales. Para modelar este proceso se ha considerado la existencia de una concentración mínima de aluminio precipitado (Al_{1min}) necesaria para formar un precipitado (o flóculo de barrido). Así, valores pequeños de Al_1 (es decir, $Al_1 < Al_{1min}$) pueden dar lugar a la formación de precipitados superficiales sobre las partículas de caolinita (mecanismo de NPS), mientras que valores más grandes ($Al_1 > Al_{1min}$) serán empleados en la formación de partículas de precipitado con la capacidad de atrapar partículas de caolinita en su interior. T_3 puede calcularse con la ecuación 5.42.



$$T_3 = m \cdot (Al_1 - Al_{1min}) \quad [5.42]$$

Este parámetro, Al_{1min} , tiene un valor diferente en los procesos continuo y discontinuo (debido a la adición progresiva de aluminio y a las distintas especies de aluminio formadas en el último caso), y estos valores se han estimado de acuerdo a las observaciones experimentales.

ii) Resultados

La reorganización de los balances de materia de aluminio (ec. 5.34) y de caolinita (ec. 5.35), junto con las ecuaciones 5.37, 5.38, 5.40 y 5.42 dan lugar a las expresiones:

$$T_4 = \frac{T_0 - T_1 - m \cdot (Al_1 - Al_{1min}) - T_6}{1 + K_1 \cdot Al_3 + K_2 \cdot [H^+]} \quad [5.43]$$

$$Al_3 = \frac{Al_0 - Al_1 - Al_2}{1 + \frac{K_1 \cdot T_4}{n}} \quad [5.44]$$

Los valores de T_2 , T_3 , T_4 y T_5 se pueden calcular fácilmente mediante la resolución de las ecuaciones 5.43 y 5.44, y la turbidez remanente en cada experimento (T_r) se puede definir como:

$$T_r = T_1 + T_4 \quad [5.45]$$

El parámetro del modelo K_2 se estimó mediante el mejor ajuste de las variaciones experimentales de T_r en la eliminación de turbidez sin adición de aluminio frente al pH. Asimismo, los parámetros del modelo n , K_1 , Al_{1min} y m fueron obtenidos ajustando las variaciones experimentales de T_r como función de la concentración de aluminio (Al_0) en los procesos de coagulación en continuo y discontinuo (químico y electroquímico). Simulaciones preliminares mostraron que (excepto para el parámetro n) se puede usar un único valor de todos los parámetros para reproducir todas las observaciones experimentales. Este hecho pone en relevancia la robustez del modelo y la significación de los parámetros escogidos. Los mejores valores obtenidos para cada parámetro se muestran en la Tabla 5.27. Para el parámetro Al_{1min} se proponen dos valores: uno para el modo de operación continuo y otro para el modo de operación discontinuo. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que las especies de aluminio formadas en los procesos continuos y discontinuos son diferentes, debido a las adiciones de aluminio instantánea y progresiva (respectivamente). Así, con una adición instantánea de coagulante (proceso continuo) hay más aluminio “libre” disponible para formar precipitados de hidróxido de aluminio para una misma concentración de aluminio Al_0 y, por tanto, el mecanismo de inmersión en precipitado puede comenzar para menores concentraciones de aluminio Al_0 en el proceso continuo.

Tabla 5.27. Valores estimados de los parámetros usados en el modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con caolinita

Parámetro	Unidades	Valor estimado	
		Proceso continuo	Proceso discontinuo
K_1	$\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	$7,00 \times 10^2$	$7,00 \times 10^2$
K_2	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$7,50 \times 10^3$	$7,50 \times 10^3$
m	$\text{NTU} (\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$	$2,50 \times 10^1$	$2,50 \times 10^1$
Al_{1opt}	mg dm^{-3}	$2,45 \times 10^0$	$2,45 \times 10^0$
Al_{1min}	mg dm^{-3}	$1,75 \times 10^0$	$1,10 \times 10^1$

El parámetro n ($\text{NTU} (\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$) influye de forma importante en el resultado de T_r y un único valor no puede explicar todas las observaciones experimentales. Sin embargo, se observó que existe una dependencia importante del mejor ajuste con la concentración de precipitado (Al_1): se obtiene un valor máximo de n (que significa un uso muy eficiente del aluminio) para un valor de concentración de aluminio precipitado dado (Al_{1opt}). Para este valor óptimo, n cambia linealmente con el valor absoluto de la diferencia $|Al_1 - Al_{1opt}|$ (Figura 5.82).

$$n = 748,0 - 111,6 \cdot |Al_1 - Al_{1opt}| \quad [5.46]$$

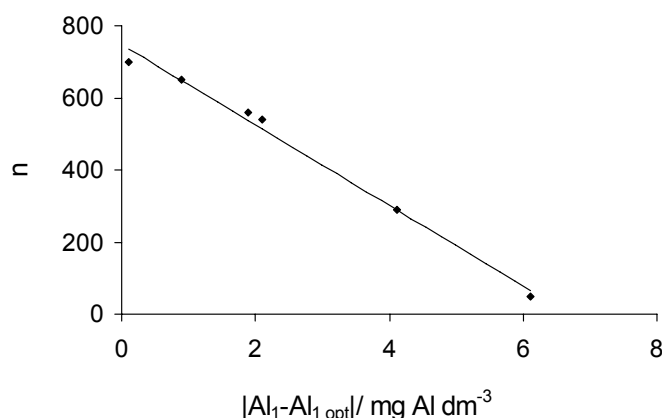


Figura 5.82. Variación del parámetro n con la diferencia entre la concentración óptima de hidróxido de aluminio (para la Neutralización por Precipitación Superficial de la caolinita) y la concentración de hidróxido de aluminio precipitado en el sistema.

El parámetro Al_{1opt} ha sido calculado buscando el valor que mejor ajusta esta tendencia lineal (ecuación 5.46). De acuerdo con las observaciones experimentales, Al_{1opt} puede ser explicado en términos de la concentración de aluminio precipitado (Al_1) que cubre

eficientemente la superficie de las partículas de caolinita y alcanza un valor óptimo para el mecanismo de NPS. Es necesario tener en cuenta que n también está relacionado con las especies catiónicas de aluminio y, por tanto, este aluminio precipitado debe contener una gran cantidad de especies de aluminio catiónico adsorbido en su superficie (precipitados cargados positivamente).

La Figura 5.83 muestra los resultados de turbidez experimentales y modelados obtenidos en experimentos sin adición de aluminio, en función del pH.

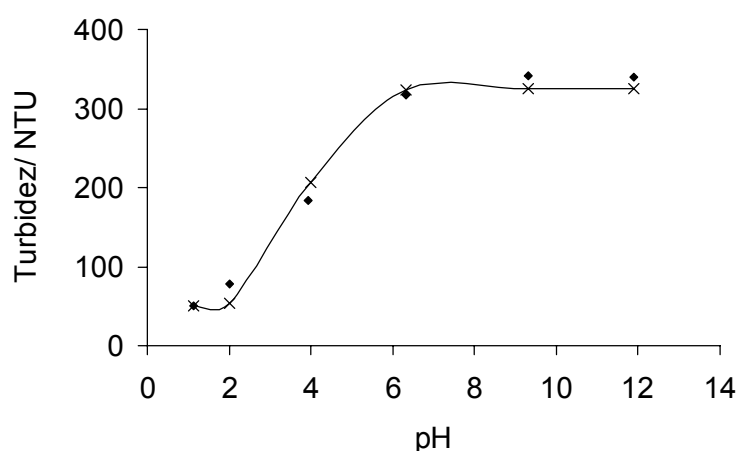


Figura 5.83. Influencia del pH en los cambios de turbidez sin adición de aluminio. ◆ Valores experimentales (Temperatura: 25 °C; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Tiempo de sedimentación: 20 minutos; Medio soporte: 2450 NaCl mg dm⁻³), —x— Valores modelados.

Las figuras 5.84 y 5.85 muestran los valores experimentales de turbidez alcanzados en estado estacionario en función de la concentración de aluminio y el pH en los procesos continuos de coagulación (química y electroquímica), comparados con los valores obtenidos por el modelo. La Figura 5.86 muestra la variación de la turbidez con la concentración de aluminio en los procesos electroquímicos continuo y discontinuo, calculados mediante el modelo y comparados con los obtenidos experimentalmente. Se puede observar que en todos los casos el modelo ajusta bien los datos experimentales. Esto valida las premisas en que está basado el modelo.

En este contexto, la Figura 5.87 muestra una comparación de la turbidez modelada y experimental para los distintos experimentos con un coeficiente de regresión global (r^2) de 0,94. Como se puede observar se obtiene una buena reproducibilidad. Este hecho, junto con el pequeño número de parámetros necesarios y, sobretodo, con el hecho de que la mayoría

de ellos tiene un valor constante, soporta la robustez del modelo propuesto y la validez de las premisas asumidas.

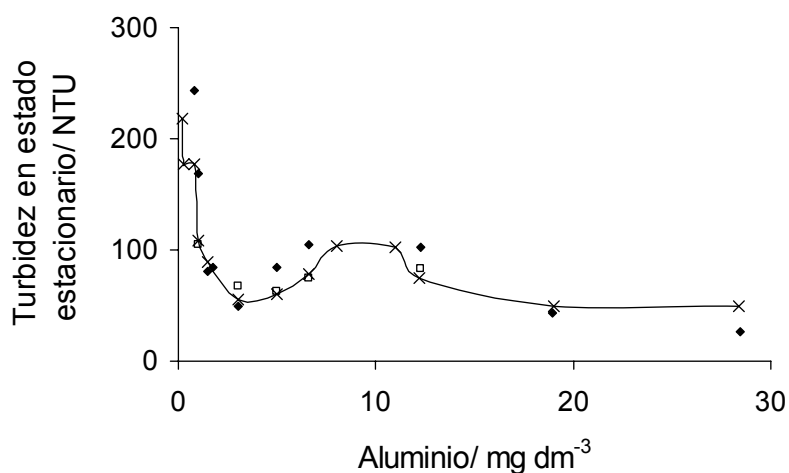


Figura 5.84. Variación experimental y modelada de la turbidez de estado estacionario obtenida en los procesos continuos químicos y electroquímicos. Temperatura: 25°C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 NaCl mg dm⁻³. ◆ Experimentos de electrocoagulación, pH inicial ~ 4,0. □ Experimentos químicos, pH inicial ~ 7,0. —x— Resultados obtenidos por el modelo, pH de estado estacionario: 5,0.

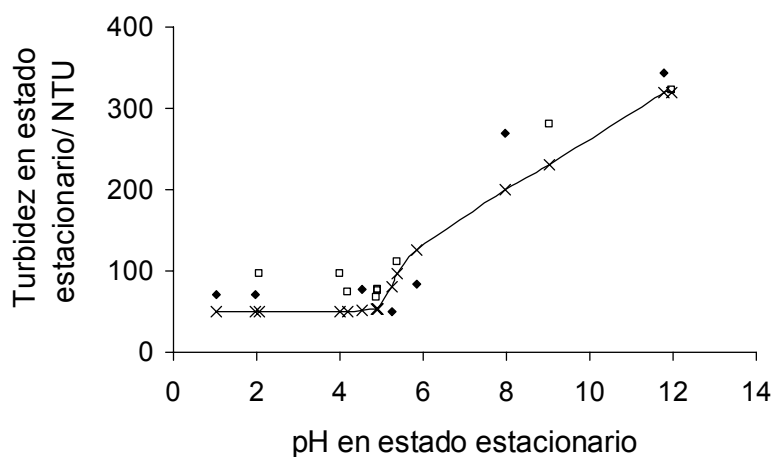


Figura 5.85. Variación experimental y modelada de la turbidez de estado estacionario obtenida en los procesos continuos químicos y electroquímicos: Influencia del pH de estado estacionario. Temperatura: 25°C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 NaCl mg dm⁻³. ◆ Experimentos de electrocoagulación, Densidad de corriente: 0,5 mA cm⁻². □ Experimentos químicos, —x— Resultados obtenidos por el modelo.

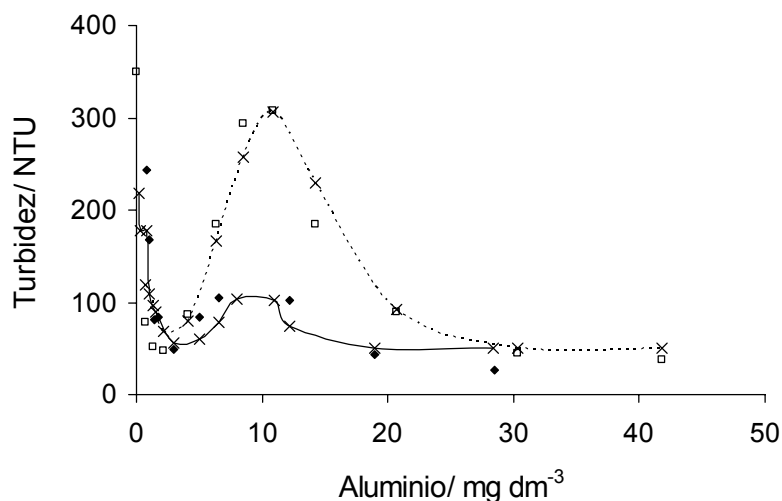


Figura 5.86. Variación de la turbidez remanente en los experimentos de electrocoagulación en continuo y discontinuo, comparada con los resultados obtenidos por el modelo. Temperatura: 25°C; Medio soporte: 2450 mg NaCl dm⁻³; Concentración de caolinita: 1000 mg dm⁻³. ♦ Proceso continuo, Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; pH inicial ~ 4,0. □ Proceso discontinuo, Caudal: 53,9 dm³ h⁻¹; Densidad de corriente ~ 0,5 mA cm⁻²; pH inicial: 4,7; Volumen: 1,5 dm³. —x— Resultados obtenidos del modelo para el proceso continuo, - -x- - (línea discontinua) Resultados obtenidos por el modelo para el proceso discontinuo.

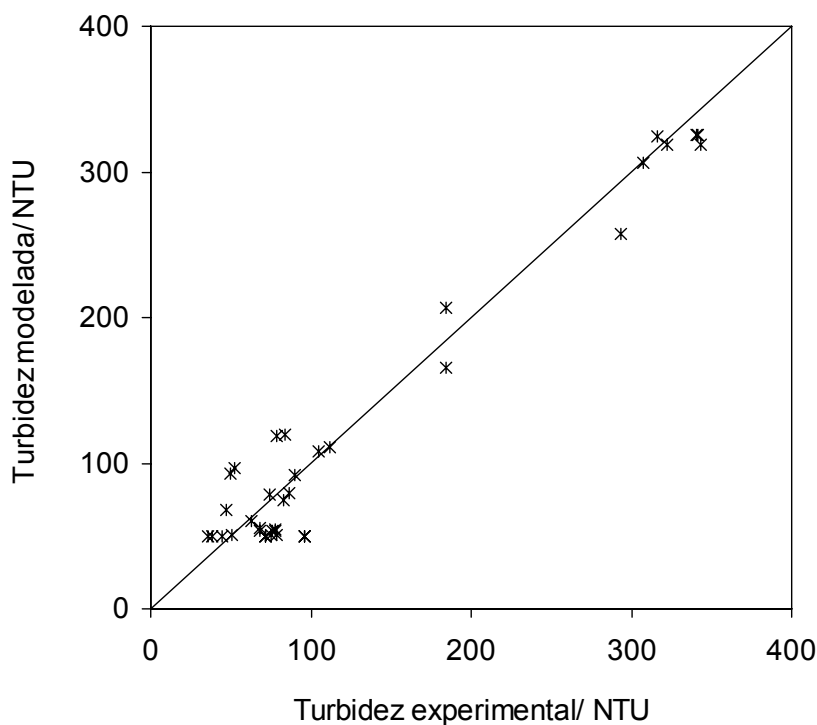


Figura 5.87. Comparación de los valores de turbidez remanente obtenidos experimentalmente con los obtenidos a partir del modelo.

5.6.5. Modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con Negro de Eriocromo T

En este apartado se desarrollan las premisas específicas del modelo matemático, para la simulación de los procesos de coagulación y electrocoagulación (con sales de aluminio hidrolizadas) de aguas residuales contaminadas con Negro de Eriocromo T. Además, se describe el procedimiento de cálculo de parámetros del modelo, y se muestra la comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados a partir del modelo.

i) Planteamiento del modelo

El modelo matemático para la reproducción de los procesos de coagulación y electrocoagulación en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con NET, considera las siguientes premisas adicionales:

- De acuerdo con el apartado 5.3.3, los principales mecanismos de coagulación para la eliminación de materia orgánica soluble elucidados para el NET son la neutralización de grupos funcionales ionizados de las moléculas de NET mediante enlaces de las moléculas con especies de aluminio cargadas positivamente, y la adsorción o inmersión de las moléculas orgánicas en partículas de precipitado de hidróxido de aluminio.
- En disolución acuosa la molécula de NET puede estar presente en tres formas de ionización diferenciadas:
 - $NET-H_2$, en la que sólo el grupo funcional SO_3^- se encuentra ionizado.
 - $NET-H_1$, con el grupo SO_3^- y un grupo OH^- ionizados.
 - $NET-H_0$ en la que se encuentran ionizados el grupo funcional SO_3^- y los dos grupos OH^- .

Según las constantes de ionización de esta molécula (pK_{a1} : 6,6; pK_{a2} : 11,6), para una concentración total de NET de 100 mg dm^{-3} la distribución de especies en función del pH será la que se muestra en la Figura 5.88.

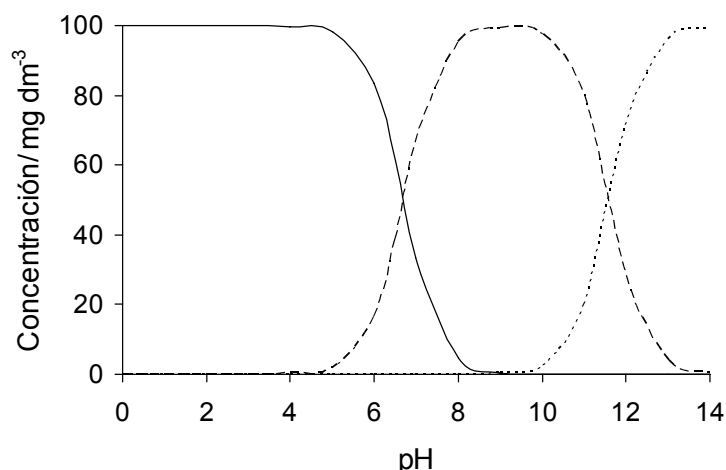


Figura 5.88. Concentración de las especies ionizadas de NET en función del pH de la disolución. pK_{a1} : 6,6; pK_{a2} : 11,6. — $NET-H_2$, --- $NET-H_1$, $NET-H_0$.

De acuerdo con las observaciones experimentales, tan sólo la especie $NET-H_2$ puede ser eliminada mediante el proceso de coagulación con especies hidrolizadas de aluminio.

- En el modelo matemático, la cantidad de NET contenida en la disolución a tratar se expresa en términos de concentración de NET (en $mg\ dm^{-3}$). A partir de la ionización, se consideran las siguientes especies de modelo de contaminante:
 - N_0 representa la concentración total de NET de la disolución, y ésta puede encontrarse en la disolución acuosa en forma de sus tres especies ionizadas (N_a , N_b y N_c).
 - N_a expresa la concentración de la especie de NET en la que sólo el grupo funcional SO_3^- se encuentra ionizado.
 - N_b corresponde a la concentración de la especie de NET con el grupo SO_3^- y un grupo OH^- ionizados.
 - N_c expresa la concentración de la especie de NET en la que se encuentran ionizados el grupo funcional SO_3^- y los dos grupos OH^- .

A su vez, la especie N_a puede dividirse en las siguientes especies modeladas:

- N_{a1} corresponde a la concentración de N_a refractaria, es decir, a la que no puede ser eliminada mediante estos métodos de coagulación.
- N_{a2} expresa la concentración de N_a que se elimina por neutralización de cargas, bajo unas determinadas condiciones de operación.

- N_{a3} indica la concentración de N_a se que elimina mediante inmersión o adsorción en precipitado, bajo unas determinadas condiciones de operación.
- N_{a4} representa la concentración de N_a remanente, es decir, la concentración que puede ser eliminada, pero que no lo es, bajo unas determinadas condiciones de operación.

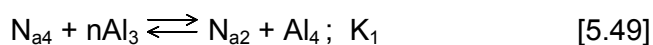
De acuerdo con la especiación, la concentración total de NET y la concentración de NET eliminado en cada experimento (N_e) se pueden expresar como:

$$N_0 = (N_{a1} + N_{a2} + N_{a3} + N_{a4}) + N_b + N_c \quad [5.47]$$

$$N_e = N_{a2} + N_{a3} \quad [5.48]$$

Los valores de N_0 y N_e son medidos experimentalmente en cada experimento. Valores típicos para N_0 y N_{a1} son 100 y 7 mg dm⁻³, respectivamente, para las condiciones experimentales utilizadas.

- El mecanismo de neutralización de moléculas de NET mediante especies catiónicas de aluminio se expresa mediante una reacción de equilibrio, según las ecuaciones 5.49 y 5.50, donde n es el coeficiente global de neutralización (expresado en (mg NET dm⁻³) (mg Al dm⁻³)⁻¹). Este parámetro n no es constante, y su valor está relacionado con las cargas presentes en la disolución. N_{a2} puede calcularse con la ecuación 5.50. La constante de equilibrio es K_1 y se define en la ecuación 5.51.



$$N_{a2} = n \cdot Al_4 \quad [5.50]$$

$$K_1 = \frac{N_{a2}}{Al_3 \cdot N_{a4}} \quad [5.51]$$

- La adsorción o inmersión de las moléculas de NET en un precipitado en formación (flóculo de barrido) puede ser expresada mediante la ecuación 5.52, donde m es el coeficiente global de adsorción (o inmersión) de las moléculas en un precipitado (expresado en (mg NET dm⁻³)(mg Al dm⁻³)⁻¹) que puede ser

estimado a partir de observaciones experimentales. Asimismo, se ha considerado la existencia de una concentración mínima de aluminio precipitado (Al_{1min}) necesaria para formar un precipitado o flóculo de barrido. N_{a3} puede calcularse con la ecuación 5.53.

$$N_{a4} + mAl_1 \rightleftharpoons N_{a3} \quad [5.52]$$

$$N_{a3} = m \cdot (Al_1 - Al_{1min}) \quad [5.53]$$

ii) Resultados

La reorganización de los balances de materia de aluminio (5.34) y de NET (ec. 5.47), junto con las ecuaciones 5.50, 5.51 y 5.53 dan lugar a las expresiones:

$$N_{a4} = \frac{N_a - N_{a1} - m \cdot (Al_1 - Al_{1min})}{1 + K_1 \cdot Al_3} \quad [5.54]$$

$$Al_3 = \frac{Al_0 - Al_1 - Al_2}{1 + \frac{K_1 \cdot N_{a4}}{n}} \quad [5.55]$$

Los valores de N_{a2} , N_{a3} y N_{a4} se pueden calcular fácilmente mediante la resolución de las ecuaciones 5.54 y 5.55.

Los parámetros modelo K_1 , m y Al_{1min} se estimaron mediante el mejor ajuste de las variaciones experimentales de N_e (NET (N_a) eliminado), en los procesos de coagulación (químico y electroquímico) en función del pH. Simulaciones preliminares mostraron que (excepto para el parámetro n) se puede usar un único valor de todos los parámetros para reproducir todas observaciones experimentales. Los mejores valores obtenidos para cada parámetro se muestran en la Tabla 5.28.

El parámetro n ((mg NET dm⁻³)(mg Al dm⁻³)⁻¹) es el coeficiente global de neutralización de moléculas de NET con cationes de aluminio, e indica la cantidad de N_a que puede eliminarse con una determinada concentración de aluminio mediante este mecanismo de coagulación, es decir, da idea de lo eficiente que es el uso del aluminio mediante este mecanismo. Este parámetro n influye de forma importante en el resultado de N_e y un único valor no puede explicar todas las observaciones experimentales. Sin embargo, se observó

que existe una dependencia importante del mejor ajuste con la magnitud de las cargas presentes en la disolución. Así, para cuantificar la magnitud de las cargas presentes en la disolución se ha creado un parámetro llamado C_n (carga neta, expresada en mol dm^{-3}), que consiste en la suma neta de la carga de cada una de las especies iónicas del sistema, y que se calcula mediante la ecuación 5.56, siendo $[Al^{3+}]$, $[AlOH^{2+}]$, $[Al(OH)_2^+]$ y $[Al(OH)_4^-]$ las concentraciones molares de las especies de hidroxialuminio obtenidas del modelo, y $[H^+]$ y $[OH^-]$ las concentraciones de protones e hidroxilos, en unas condiciones de operación determinadas.

Tabla 5.28. Valores estimados de los parámetros usados en el modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales contaminadas con NET

Parámetro	Unidades	Valor estimado
K_1	$\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	$5,00 \times 10^0$
m	$(\text{mg NET dm}^{-3}) (\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$	$2,50 \times 10^1$
Al_{1min}	mg dm^{-3}	$4,00 \times 10^0$

$$C_n = 3 \cdot [Al^{3+}] + 2 \cdot [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [H^+] - [Al(OH)_4^-] - [OH^-] \quad [5.56]$$

De este modo, se ha encontrado que existe un valor óptimo de cargas (C_{nopt}), de manera que el parámetro n es función de la diferencia entre la carga del sistema y el valor óptimo de la misma ($|C_n - C_{nopt}|$), tal y como se observa en la Figura 5.89. El valor de n puede calcularse mediante la ecuación 5.57.

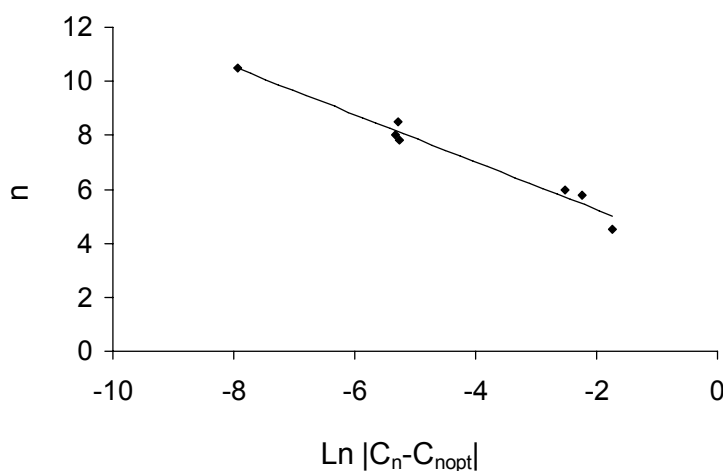


Figura 5.89. Variación del parámetro n con la carga neta (C_n) del sistema.

$$n = -0,87 \cdot \ln|C_n - C_{nopt}| + 3,47 \quad [5.57]$$

La Figura 5.90 muestra los resultados experimentales obtenidos en estado estacionario en función del pH en los procesos continuos de coagulación (química y electroquímica), comparados con los valores obtenidos por el modelo.

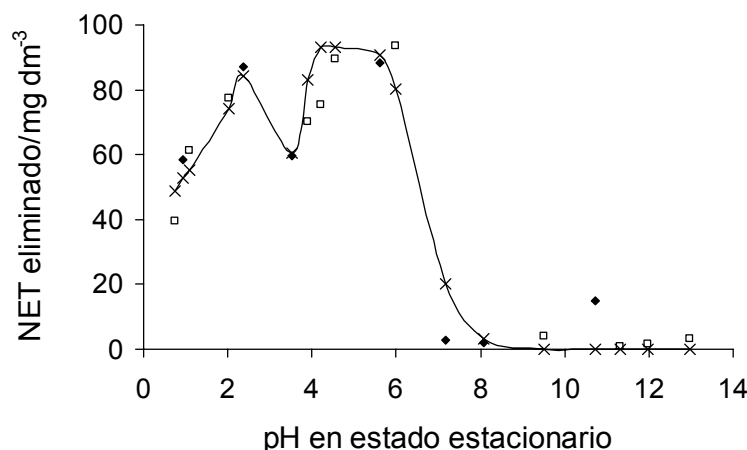


Figura 5.90. Resultados modelados y experimentales obtenidos en experimentos de coagulación convencional y electrocoagulación en continuo, en función del pH. Temperatura: 25°C; Caudal: 19,5 dm³ h⁻¹; Concentración de NET: 100 mg dm⁻³; Electrolito soporte: NaCl 2450 mg dm⁻³. ◆ Experimentos electroquímicos, Densidad de corriente ~ 1,4 mA cm⁻². □ Experimentos químicos. —x— Resultados obtenidos por el modelo, Concentración de aluminio: 15 mg dm⁻³.

La Figura 5.91 muestra los valores de concentración de NET eliminada, experimentales y modelados alcanzados en estado estacionario en función de la concentración de aluminio en los procesos de coagulación química y electroquímica. La Figura 5.92 muestra la comparación entre los valores experimentales y modelados, obtenidos en el proceso de electrocoagulación, en modos de operación continuo y discontinuo, en función de la concentración de aluminio adicionada.

Como se puede observar en todos los casos, el modelo ajusta bien los datos experimentales, validándose las premisas en que está basado. Finalmente, la Figura 5.93 muestra una comparación de la concentración de NET eliminada modelada y experimental para los distintos experimentos con un coeficiente de regresión global (r^2) de 0,93. Como se puede observar se obtiene una buena reproducibilidad. Este hecho, junto con el pequeño número de parámetros necesarios y, sobretudo, con el hecho de que la mayoría de ellos

tiene un valor constante, soporta la robustez del modelo propuesto y la validez de las premisas tomadas.

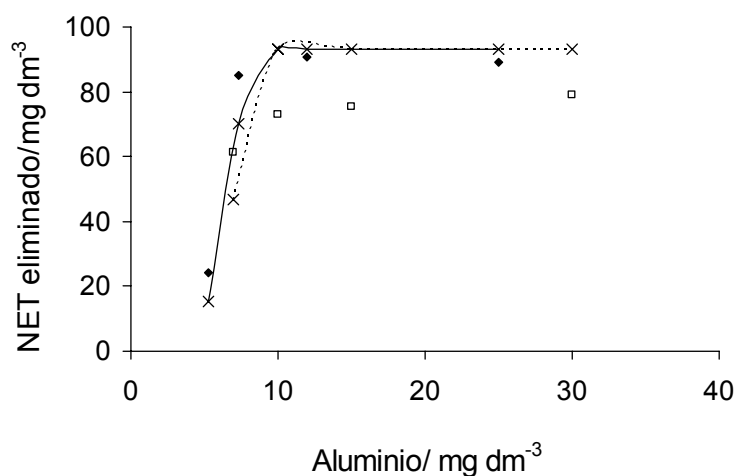


Figura 5.91. Comparación de los resultados experimentales de coagulación química y electroquímica, en función de la concentración de aluminio, comparados con los modelados. Temperatura: 25°C ; Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; NaCl 2450 mg dm^{-3} . \blacklozenge Experimentos electroquímicos: pH inicial $\sim 4,0$. \square Experimentos químicos: pH inicial $\sim 6,5$. —x— Resultados obtenidos por el modelo para electrocoagulación, pH de estado estacionario: 5,5. - -x- - Resultados obtenidos por el modelo para coagulación convencional, pH de estado estacionario: 4,5.

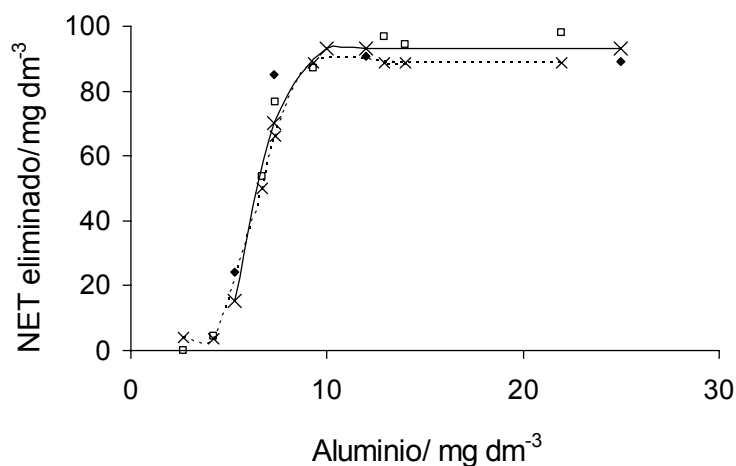


Figura 5.92. Resultados experimentales y modelados obtenidos en los procesos de electrocoagulación en modos de operación continuo y discontinuo. Temperatura: 25°C ; Concentración de NET: 100 mg dm^{-3} ; pH inicial ~ 4 ; Medio soporte: 2450 mg dm^{-3} NaCl. \blacklozenge Proceso continuo, Caudal: $19,5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$; pH inicial $\sim 4,0$. \square Proceso discontinuo, Densidad de corriente $\sim 1,4 \text{ mA cm}^{-2}$; Volumen: $1,5 \text{ dm}^3$, Caudal: $53,9 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. —x— Resultados obtenidos por el modelo para el proceso electroquímico en continuo, pH de estado estacionario: 5,5. - -x- - Resultados obtenidos por el modelo para el proceso electroquímico en discontinuo, pH: 5,8.

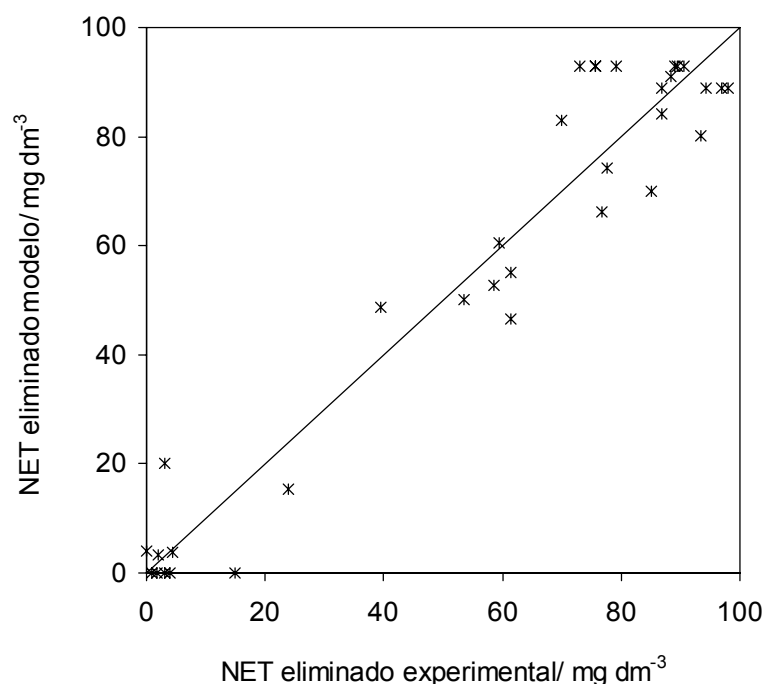


Figura 5.93. Comparación de los valores de concentración de NET eliminado obtenidos experimentalmente con los obtenidos a partir del modelo.

5.6.6. Modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de aguas residuales consistentes en emulsiones de aceite en agua

En este apartado se desarrollan las premisas específicas del modelo matemático, para la simulación de los procesos de coagulación y electrocoagulación (con sales de aluminio hidrolizadas) de emulsiones de aceite en agua. Además, se describe el procedimiento de cálculo de parámetros del modelo, y se muestra la comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados a partir del modelo.

i) Planteamiento del modelo

El modelo matemático para la reproducción de los procesos de coagulación y electrocoagulación para el tratamiento de emulsiones de aceite en agua, considera las siguientes premisas adicionales:

- De acuerdo con el apartado 5.4.3, el principal mecanismo de coagulación para la desestabilización de emulsiones de aceite en agua es la unión de varias

microgotas de aceite a una partícula de hidróxido de aluminio precipitado (superficialmente cargado), con la subsiguiente coalescencia de las fases.

- La cantidad de aceite en la emulsión a tratar se expresa en términos de DQO (en mg dm^{-3}), y su especiación considera las siguientes contribuciones:
 - D_0 representa la DQO total de la emulsión.
 - D_1 corresponde a la DQO refractaria, es decir, la que no puede ser eliminada mediante estos métodos de desestabilización.
 - D_2 indica la DQO se que elimina mediante unión o adsorción de las gotas de aceite a partículas de precipitado, bajo unas determinadas condiciones de operación.
 - D_3 representa la DQO que podría ser eliminada, y que no lo es bajo unas determinadas condiciones de operación.

De acuerdo con la especiación, la DQO total se puede expresar como:

$$D_0 = D_1 + D_2 + D_3 \quad [5.58]$$

Los valores de D_0 y D_r (DQO remanente) son medidos experimentalmente en cada experimento. Valores típicos para D_0 y D_1 son 7500 y 800 mg dm^{-3} , respectivamente, para las condiciones experimentales utilizadas. La DQO remanente en cada experimento (D_r) se define como:

$$D_r = D_1 + D_3 \quad [5.59]$$

- La unión o adsorción de las microgotas de aceite sobre partículas de precipitado puede ser expresado mediante la ecuación 5.60, donde m es el coeficiente global de adsorción (expresado en $(\text{mg DQO dm}^{-3})(\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$) que puede ser estimado a partir de observaciones experimentales. Este parámetro m no es constante, y su valor está relacionado con la capacidad adsorbente de las partículas de precipitado, que dependerá fundamentalmente de su carga superficial. Al igual que se observó en el caso de la caolinita, se ha considerado la existencia de una concentración mínima de aluminio precipitado (Al_{1min}) necesaria para formar un precipitado o flóculo de barrido. D_2 puede calcularse con la ecuación 5.61.



$$D_2 = m \cdot (Al_1 - Al_{1min}) \quad [5.61]$$

ii) Resultados

El balance de materia de DQO (ec. 5.58), junto con la ecuación 5.61, da lugar a la expresión 5.62. A partir de esta expresión se pueden determinar fácilmente los valores de D_3 .

$$D_3 = D_0 - D_1 - m \cdot (Al_1 - Al_{1min}) \quad [5.62]$$

El parámetro modelo Al_{1min} es la concentración de aluminio mínima necesaria para que se produzca la ruptura de la emulsión. Así, para el parámetro Al_{1min} se proponen dos valores: uno para el modo de operación continuo y otro para el modo de operación discontinuo. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que las especies de aluminio formadas en los procesos continuos y discontinuos son diferentes, debido a las adiciones de aluminio instantánea y progresiva (respectivamente). Así, con una adición progresiva de coagulante (proceso discontinuo), la ruptura de la emulsión se produce a menores concentraciones de aluminio, debido a un uso más eficiente del agente coagulante. Los valores de este parámetro se han estimado mediante el mejor ajuste de las variaciones experimentales de D_r en la eliminación de DQO. Los valores obtenidos para este parámetro se muestran en la Tabla 5.29.

Tabla 5.29. Valores estimados de los parámetros usados en el modelo matemático para el proceso de coagulación y electrocoagulación de emulsiones de aceite en agua

Modo de operación	Al_{1min} (mg Al dm ⁻³)
Continuo	$3,00 \times 10^1$
Discontinuo	$1,70 \times 10^1$

Asimismo, se encontró que un único valor del parámetro m no puede explicar todas las observaciones experimentales. Este parámetro (m), es el coeficiente global de adsorción (o unión) de microgotas de aceite sobre partículas de precipitado de aluminio, e indica los mg dm⁻³ de DQO eliminados por mg dm⁻³ de aluminio adicionado, es decir, da idea de lo eficiente que es el uso del aluminio mediante este mecanismo de desestabilización.

La desestabilización de emulsiones mediante la adsorción de microgotas de aceite sobre partículas de precipitado de aluminio, depende fundamentalmente de la cantidad de hidróxido de aluminio generada, y de la capacidad de adsorción del mismo. Como se ha descrito anteriormente, los precipitados de hidróxido de aluminio se encuentran cargados superficialmente, y el signo y la magnitud de esta carga superficial influirán de forma determinante en la capacidad de adsorción de las microgotas sobre estos precipitados. Asimismo, la carga superficial de los precipitados depende de los iones presentes en la disolución que pueden adsorberse sobre los precipitados, de manera que los iones de hidroxialuminio presentes en el medio influirán de manera importante sobre la carga superficial de los precipitados, y a su vez sobre su capacidad de adsorción. Para cuantificar el efecto de los iones de aluminio presentes en el medio, y sobretodo de su carga neta, se ha creado un parámetro llamado C_{nAl} (carga neta de especies de aluminio, expresada en mol dm^{-3}), que consiste en la suma neta de la carga de cada una de las especies iónicas de aluminio que considera el modelo, y que se calcula mediante la ecuación 5.63, donde $[Al^{3+}]$, $[AlOH^{2+}]$, $[Al(OH)_2^+]$ y $[Al(OH)_4^-]$ son las concentraciones molares de las especies de hidroxialuminio obtenidas del modelo, en unas condiciones de operación determinadas.

$$C_{nAl} = 3 \cdot [Al^{3+}] + 2 \cdot [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] - [Al(OH)_4^-] \quad [5.63]$$

De este modo, se ha encontrado que el mejor ajuste del parámetro m es función del valor absoluto de la carga neta ($|C_{nAl}|$), tal y como se observa en la Figura 5.94, y su valor puede calcularse mediante la ecuación 5.64.

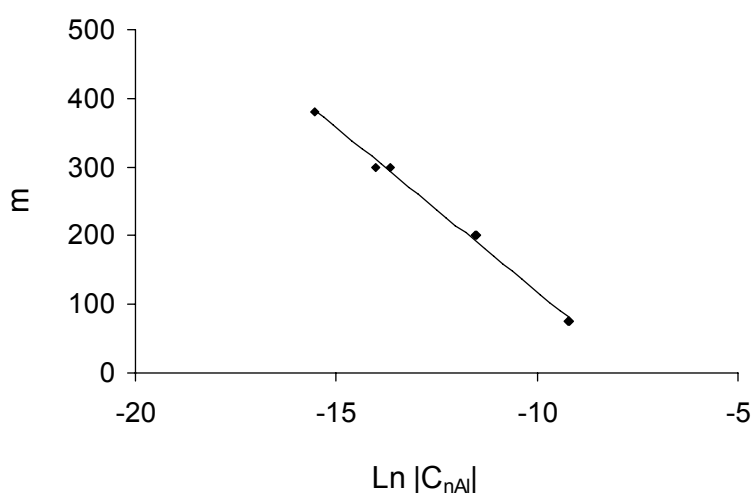


Figura 5.94. Variación del parámetro m con el valor absoluto de la carga neta de especies de aluminio $|C_{nAl}|$.

$$m = -47,8 \cdot \ln|C_{nAl}| - 360,0 \quad [5.64]$$

La Figura 5.95 muestra los resultados experimentales de DQO remanente, obtenidos en estado estacionario en función del pH, en los procesos continuos de coagulación (química y electroquímica), comparados con los valores obtenidos por el modelo.

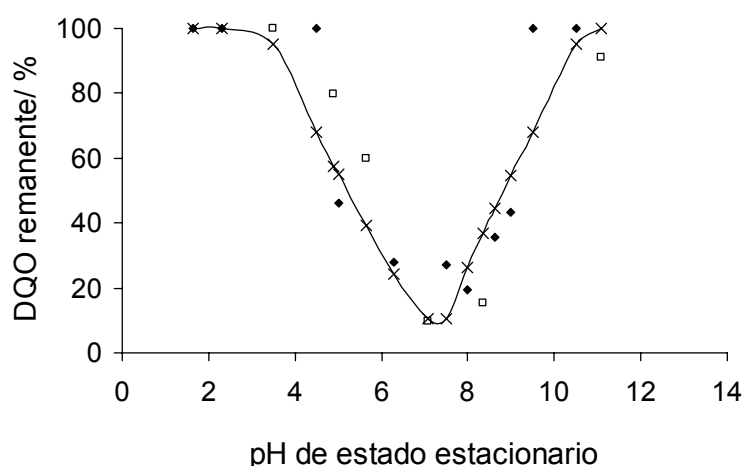


Figura 5.95. Variación experimental y modelada de la DQO de estado estacionario obtenida en los procesos continuos químicos y electroquímicos. Temperatura: 25°C; Concentración de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 NaCl mg dm⁻³; Caudal: 10,7 dm³ h⁻¹. ◆ Experimentos de electrocoagulación, densidad de corriente ~10,0 mA cm⁻². □ Experimentos químicos. —x— Resultados obtenidos por el modelo, Concentración de aluminio: 60 mg dm⁻³.

La Figura 5.96 muestra los valores de DQO remanente, experimentales y modelados, alcanzados en estado estacionario en función de la concentración de aluminio en los procesos de coagulación química y electroquímica. La Figura 5.97 muestra la comparación entre los valores experimentales y modelados, obtenidos en el proceso de electrocoagulación, en modos de operación continuo y discontinuo, en función de la concentración de aluminio adicionada.

Como se puede observar en todos los casos, el modelo ajusta bien los datos experimentales. La Figura 5.98 muestra una comparación del porcentaje de DQO remanente modelado y experimental para los distintos experimentos. Como se observa se obtiene un coeficiente de regresión global (r^2) de 0,89, valor algo inferior al obtenido en la modelación de la coagulación de la caolinita o del NET, pero suficiente como para validar el modelo.

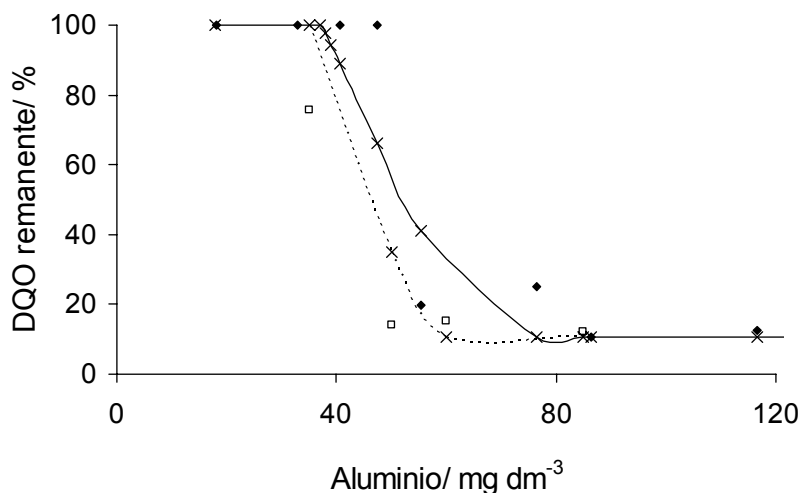


Figura 5.96. Variación experimental y modelada de la DQO de estado estacionario obtenida en los procesos continuos químicos y electroquímicos. Temperatura: 25°C; Concentración de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 NaCl mg dm⁻³. ♦ Experimentos de electrocoagulación, pH inicial ~ 8,5. □ Experimentos químicos, pH inicial ~ 11,5. —x— Resultados obtenidos por el modelo para el proceso electroquímico, pH de estado estacionario: 8,5. - -x- - Resultados obtenidos por el modelo para el proceso químico, pH de estado estacionario: 7,0.

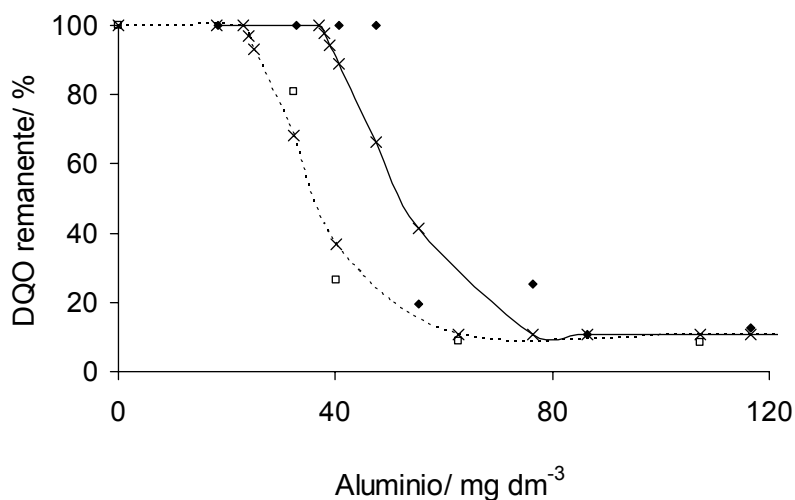


Figura 5.97. Variación experimental y modelada de la DQO obtenida en el proceso de electrocoagulación, en modos de operación continuo y discontinuo. Temperatura: 25°C; Concentración de aceite: 3000 mg dm⁻³; Medio soporte: 2450 NaCl mg dm⁻³; pH inicial ~ 8,5. ♦ Proceso continuo, □ Proceso discontinuo, Densidad de corriente: 2,2 mA cm⁻²; Volumen: 2 dm³; Caudal: 53,9 dm³ h⁻¹. —x— Resultados obtenidos por el modelo para el proceso electroquímico en continuo, pH de estado estacionario: 8,5. - -x- - Resultados obtenidos por el modelo para el proceso electroquímico en discontinuo, pH: 8,2.

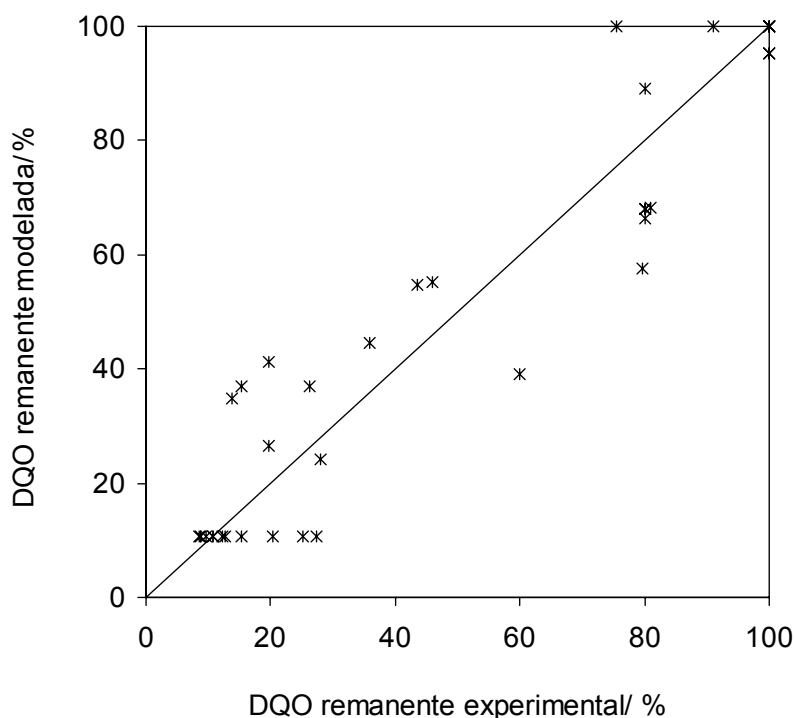


Figura 5.98. Comparación de los porcentajes de DQO remanente obtenidos experimentalmente con los obtenidos a partir del modelo.

5.6.7. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas en la modelación de los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación de aguas residuales, consistentes en suspensiones de caolinita, disoluciones de NET y emulsiones de aceite en agua, han sido:

- Los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación de las aguas residuales pueden modelarse de forma sencilla empleando un modelo que considera una aproximación macroscópica del comportamiento fluidodinámico, idealizando que la celda se comporta como un reactor de mezcla completa, cinco especies de aluminio (cuantificables a partir de la medida de la concentración total de aluminio y del pH), un número variable de especies de contaminante (relacionado con los mecanismos principales de coagulación de cada tipo de contaminante) y una propuesta de los principales mecanismos de reacción. Este modelo considera que los procesos de interacción de las especies contaminantes y coagulantes son muy rápidos y que se pueden representar por medio de ecuaciones de pseudoequilibrio.

- La modelación del proceso de coagulación de suspensiones de caolinita, considera que los principales mecanismos de coagulación de este tipo de aguas residuales son, la neutralización de cargas de la caolinita por adsorción de cationes de aluminio y de protones, la neutralización por precipitación superficial (para bajas concentraciones de aluminio), y la inmersión en precipitado para altas concentraciones de aluminio y pHs cercanos a la neutralidad. El modelo planteado permite reproducir los resultados experimentales con coeficientes de correlación de 0,94 (r^2). Todos los parámetros propuestos para el modelo toman un único valor a excepción del *Coeficiente global de neutralización (n)*, que depende linealmente de la concentración de aluminio precipitado.

- Para modelar los procesos de coagulación de disoluciones de NET se ha considerado que los principales mecanismos de coagulación son la neutralización de grupos ionizados de las moléculas de NET mediante enlaces con especies catiónicas de aluminio, y la adsorción o inmersión de las moléculas de NET en partículas de precipitado de hidróxido de aluminio. El modelo desarrollado con estas premisas, consigue ajustar los resultados obtenidos experimentalmente con un valor del coeficiente de correlación entre datos experimentales y modelados de 0,93 (r^2). Un único valor puede justificar a todos los parámetros propuestos para el modelo, a excepción del parámetro *Coeficiente global de adsorción en precipitado (m)*, que depende de modo logarítmico de la suma total de cargas en el sistema.

- El modelo de los procesos de desestabilización de emulsiones de aceite en agua mediante adición de sales de aluminio hidrolizadas, propone que el principal mecanismo de desestabilización de emulsiones es la unión de varias microgotas de aceite a una partícula de aluminio precipitado cargado superficialmente. El modelo permite reproducir los resultados experimentales obtenidos en los procesos de desestabilización convencional y electroquímica con un coeficiente de correlación $r^2=0,89$. Al igual que ocurre con el proceso de coagulación de NET, el *Coeficiente global de adsorción en precipitado* depende de las cargas de las especies iónicas en el sistema de reacción, aunque en este caso se relaciona mejor con la suma de las cargas de la especies iónicas de aluminio que con las cargas totales.

5.6.8. Bibliografía

1. Carmona, M.; Khemis, M.; Leclerc, J.P.; Lapique, F. *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 1233.

2. Chen, X.; Chen, G.; Yue, P.L. *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 2449.
3. Emamjomeh, M.M.; Sivakumar, M. *J. Hazard. Mater. B.* **131** (2006) 118.
4. Khemis, M.; Leclerc, J.P.; Tanguy, G.; Valentin, G.; Lapique F. *Chemical Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 3602.
5. Matteson, M.J.; Dobson, R.L.; Glenn, R.W.; Jr., Kukunoor, N.S.; Waits III, W.H.; Clayfield, E.J. *Colloids Surf. A* **104** (1995) 101.
6. Szpyrkowicz, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 7844.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados mostrados en esta memoria se puede concluir que:

- En una celda electroquímica con electrodos de aluminio, el aluminio aportado al electrolito proviene tanto de procesos de disolución electroquímica como de procesos de disolución química. El proceso de disolución química de aluminio está influenciado de manera importante por el pH. Valores de pH alcalinos incrementan la velocidad de disolución en varios órdenes de magnitud. En las condiciones de operación estudiadas en esta investigación, el electrolito soporte no parece influir de forma importante en el proceso de disolución química. El proceso de disolución electroquímica depende principalmente de la carga eléctrica aplicada; mientras, la salinidad y la naturaleza de los iones que constituyen el electrolito no parecen afectar significativamente a la velocidad de electrodisolución.
- La especiación de aluminio en un medio acuoso no depende directamente de la tecnología de dosificación (adición de una disolución de aluminio o dosificación por vía electroquímica), sino de la concentración total de aluminio y del pH. Este último parámetro cambia de manera distinta dependiendo de la tecnología de dosificación utilizada: aumenta durante la dosificación por vía electroquímica, y disminuye durante la dosificación de una disolución de AlCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. En procesos de operación en continuo, y alimentando los procesos de dosificación química y electroquímica con aguas residuales modelo de distintos pHs (con el objetivo de alcanzar el mismo pH de estado estacionario), los resultados en la especiación de aluminio que se obtienen son prácticamente los mismos. En el intervalo de pHs ácidos, las especies que predominan son los cationes monoméricos de hidroxialuminio. Aumentos en el pH, dan lugar a la coexistencia de estas especies monoméricas, con cantidades crecientes de cationes poliméricos y precipitados. A pHs cercanos a la neutralidad, las especies que predominan son los precipitados de hidróxido de aluminio. Éstos pueden estar cargados superficialmente debido a la adsorción de iones de la disolución, y su formación está favorecida en disoluciones que contienen iones sulfato. Aumentos en el pH causan la disolución de los precipitados, para formar aniones monoméricos de hidroxialuminio, que son la especie predominante a pHs alcalinos.
- Para modelar el proceso de electrodisolución de electrodos de aluminio, se ha considerado: que el pH en las proximidades de los electrodos difiere del pH de la celda, un patrón de flujo altamente segregado para la descripción fluidodinámica de la celda, y el cálculo de las especies de hidrólisis de aluminio y del pH mediante una

aproximación de pseudoequilibrio. El modelo desarrollado obtiene buena reproducibilidad de los resultados experimentales, tanto en las respuestas dinámicas como en los valores de estado estacionario.

- En el estudio de los procesos de coagulación convencional y electroquímica de los tres tipos de aguas residuales estudiadas en esta tesis, se ha encontrado que las principales variables de operación son la concentración de aluminio y el pH. No existen diferencias significativas entre los resultados alcanzados mediante los procesos convencional y electroquímico, en modo operación continuo, cuando ambos operan en condiciones similares de concentración de aluminio y pH, en estado estacionario. Así, los resultados experimentales obtenidos, pueden explicarse en base a las especies de aluminio generadas en el sistema, y a los mecanismos de coagulación previamente propuestos en bibliografía. El modo de operación (continuo o discontinuo) influye de manera significativa en los resultados de los procesos de coagulación convencional y electroquímica. Este hecho se justifica en base a posibles diferencias en la especiación del aluminio cuando la dosificación se produce de forma instantánea o progresiva. Por este motivo, los ampliamente utilizados ensayos de jarra (jar test) pueden no ser una metodología óptima para la determinación de las mejores condiciones de coagulación.
- Los procesos de coagulación convencional y electrocoagulación de las aguas residuales pueden modelarse de forma sencilla empleando un modelo que considera una aproximación macroscópica del comportamiento fluidodinámico, idealizando que la celda se comporta como un reactor de mezcla completa, cinco especies de aluminio (cuantificables a partir de la medida de la concentración total de aluminio y del pH), un número variable de especies de contaminante (relacionado con los mecanismos principales de coagulación de cada tipo de contaminante) y una propuesta de los principales mecanismos de reacción. Este modelo considera que los procesos de interacción de las especies contaminantes y coagulantes son muy rápidos y que se pueden representar por medio de ecuaciones de pseudoequilibrio.
- De la comparación preliminar de los costes operativos de ambas tecnologías de dosificación, se puede concluir que los costes de tratamiento de aguas por vías electroquímica y química (con sulfato de aluminio y policloruro de aluminio como coagulantes), son del mismo orden de magnitud. Para pequeñas y moderadas dosis de aluminio, el tratamiento de electrocoagulación presenta menores costes operativos que el proceso convencional (con policloruro de aluminio), situación que

se invierte cuando se requieren elevadas dosis de aluminio, si bien en este caso es previsible que el incremento de turbulencia generado por las microburbujas de oxígeno e hidrógeno mejore el rendimiento de procesos que no se han estudiado en este trabajo (floculación y flotación), y que esto conduzca a una reducción de costes en el proceso global de tratamiento.

CONCLUSIONS

From the results showed in this work it can be concluded that:

- In an electrochemical cell with aluminium electrodes, the aluminium added to the electrolyte comes from both the electrochemical and the chemical dissolution processes. The chemical dissolution of aluminium process depends importantly on the pH. Alkaline pHs increase the dissolution rate by several folds. Within the experimental conditions used, the supporting media does not seem to greatly influence the chemical dissolution process. The electrochemical dissolution process depends mainly on the specific passed electrical charge. The salinity and the nature of the ions do not seem to significantly affect the electrodisolution rate.
- The speciation of aluminium in an aqueous solution does not depend directly on the dosing technology but on the total concentration of aluminium and pH. This latter parameter changes in different ways for the solution dosing and the electrochemical dosing technologies: the pH value increases during the electrochemical process since this process leads to the formation of aluminium hydroxide as a net final product; conversely, it decreases during the solution dosing process as a consequence of the acid properties of the added aluminium solutions (AlCl_3 or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).
- In the continuously operated process, and feeding the solution dosing and the electrochemical dosing processes with model wastewaters of different pHs (with the aim to obtain the same pH at the steady state), the results obtained in the speciation were nearly the same. In the acidic range of pHs the primary species are the monomeric cationic hydroxoaluminium species. Increases in the pH lead to the coexistence of these monomeric species with increasing amounts of polymeric cations and precipitates. Under pHs close to neutrality the predominant species are the aluminium hydroxide precipitates, that can be superficially charged. The formation of precipitates is promoted in solutions containing sulphates. Increases in the pH lead to the dissolution of the precipitates to form monomeric anionic hydroxoaluminium, which is the primary species at alkaline pHs.
- To model the electrodisolution process, it has been considered that the pH on the electrode surfaces differs significantly from that of the bulk solution, a highly segregated flow pattern for the fluid dynamic description of the cell and the

calculation of aluminium species and pH from a pseudoequilibrium approach. Good reproducibility in both the dynamic and steady-state responses has been obtained.

- From the electrochemical and conventional coagulation studies of the three types of wastewaters studied, it has been found that the main operating parameters that influence on the process are the aluminium concentration and the pH. When both processes (chemical and electrochemical) operate in similar conditions for the aluminium concentration and the pH in the steady-state, there are not significant differences between the results attained by both processes, in continuous operation mode. Thus, the results obtained, can be explained in terms of the aluminium species generated in the system, and the coagulation mechanisms previously proposed in the literature. The operation mode (continuous or batch) influences significantly on the results obtained by the chemical and the electrochemical coagulation processes. This fact can be explained bearing in mind the possible differences in the aluminium speciation when the dosing is carried out instantaneously or progressively. For this reason, the commonly used jar-test procedure should not be an optimal methodology for the determination of the best coagulation conditions.
- The coagulation and electrocoagulation processes of wastewaters can be easily modelled using a model that considers a macroscopic approach for the fluid-dynamic behaviour (idealizing the cell as a perfectly mixed flow reactor), five aluminium species (which can be estimated from the total aluminium concentration and pH), a variable number of pollutant species (related to the primary coagulation mechanisms for each pollutant) and a proposal for the main reaction mechanisms. This model considers that the interactions between pollutant and coagulant species are very fast and that they can be expressed by means of pseudoequilibria equations.
- From the preliminary comparison of the operating costs (of both technologies), it can be concluded that the treatment costs by chemical (with aluminium sulphate and polyaluminium chloride) and electrochemical dosing are of the same order of magnitude. For low aluminium dosages, the electrocoagulation shows lower operating costs. This situation changes for high aluminium dosages. Nevertheless, in this later case it is also important to consider the effect of the microbubbles (formed on the electrodic surfaces) on the efficiency of the flocculation and flotation processes. This effect can lead to an important decrease in the overall treatment costs.

7. RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos y con vistas a posteriores estudios, se recomienda:

- Ampliar el estudio de los procesos de electrocoagulación de aguas residuales utilizando como electrodos placas de hierro y comparando los resultados obtenidos con los procedentes de la coagulación convencional de estas aguas con sales de hierro, y con los resultados alcanzados con electrodos de aluminio.
- Estudiar los procesos de electrofloculación y electroflotación con objeto de mejorar las eficacias obtenidas en el proceso de electrocoagulación. Desarrollar otras configuraciones de reactor electroquímico que permitan favorecer simultáneamente los procesos de electrocoagulación-floculación-flotación y mejorar con ello la viabilidad técnica y económica del proceso.
- Extender el estudio del proceso de electrocoagulación con electrodos de aluminio y/o hierro a aguas residuales industriales reales, susceptibles de ser tratadas mediante esta tecnología. Comprobar los efectos de matriz derivados de la composición más compleja de estas aguas. Ampliar el estudio desarrollado a escala planta bancada y examinar la influencia del cambio de escala en la viabilidad técnica y económica del proceso.

8. ANEXOS

8.1. NOMENCLATURA

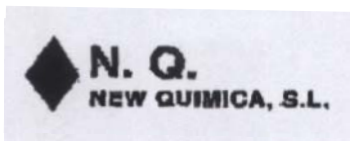
Símbolo	Nombre
ρ	Densidad de un fluido
μ	Viscosidad de un fluido
η_{Al}	Sobrepotencial de oxidación del aluminio
η_b	Rendimiento de una bomba
η_m	Rendimiento del motor de una bomba
η_{O_2}	Sobrepotencial de oxidación del O_2
δ	Espesor de la zona electroquímica (equivalente a la capa de difusión de Nernst, m)
$[S_i]^*$	Concentración (mol m^{-3}) de componente i en las zonas electroquímicas
$[S_i]_0$	Concentración inicial de componente i en la corriente de entrada
$[S_i]_a$	Concentración (mol m^{-3}) de componente i en la zona anódica
$[S_i]_c$	Concentración (mol m^{-3}) de componente i en la zona catódica
$[S_i]_q$	Concentración (mol m^{-3}) de componente i en la zona química
A	Área interfacial específica entre las zonas electroquímica y química
A_d	Aluminio electrodisuelto (g Al s^{-1})
ADT	Aluminio Disuelto Total
Al_0	Concentración total de aluminio (mg Al dm^{-3})
Al_1	Concentración de aluminio en forma de precipitados (Al(OH)_3 pre, mg Al dm^{-3})
$Al_{1 \text{ min}}$	Concentración de aluminio precipitado mínima necesaria para formar un flóculo de barrido (mg Al dm^{-3})
$Al_{1 \text{ opt}}$	Concentración de aluminio precipitado óptima para la neutralización por precipitación superficial sobre partículas de caolinita (mg Al dm^{-3})
Al_2	Concentración de aluminio que no es útil en los procesos de coagulación (hidróxido de aluminio soluble y Al(OH)_4^- , mg Al dm^{-3})
Al_3	Concentración de especies de aluminio catiónicas libres (Al^{3+} , Al(OH)^{2+} y Al(OH)_2^+ , mg Al dm^{-3})
Al_4	Concentración de especies de aluminio catiónicas adsorbidas o unidas a contaminantes (Al^{3+} , Al(OH)^{2+} y Al(OH)_2^+ , mg Al dm^{-3})
CE	Consumo energético ($\text{kW h Kg}^{-1} \text{ Al}$)
CI	Carbono Inorgánico
C_n	Carga neta, es la suma neta de la carga de cada una de las especies iónicas del sistema (mol dm^{-3})

$C_{n\ opt}$	Carga neta óptima para la neutralización de NET mediante cationes de aluminio (mol dm^{-3})
C_{nAl}	Carga neta de especies de aluminio, es la suma neta de la carga de todas las especies iónicas de aluminio que considera el modelo (mol dm^{-3})
D	Difusividad (m s^{-2})
D_0	DQO total de la emulsión (mg dm^{-3})
D_1	DQO refractaria, que no puede ser eliminada mediante estos métodos de desestabilización (mg dm^{-3})
D_2	DQO eliminada mediante unión o adsorción de las gotas de aceite a partículas de precipitado (mg dm^{-3})
D_3	DQO que podría ser eliminada, y no lo es bajo unas condiciones de operación dadas (mg dm^{-3})
DQO	Demanda Química de Oxígeno (mg dm^{-3})
D_r	DQO remanente total bajo unas condiciones de operación dadas (mg dm^{-3})
e^-	Electrón
e	Número de electrones que intervienen en la electrodisolución de aluminio ($\text{mol } e^- \text{ mol}^{-1} \text{ Al}$)
E_v	Potencial de celda (V)
F	Constante de Faraday (96487 C mol^{-1})
g	Aceleración de la gravedad ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)
H	Altura para el cálculo de la potencia consumida por una bomba (m)
h	Relación entre las concentraciones de iones hidroxilo y aluminio total
I	Intensidad de corriente (A)
j	Densidad de corriente aplicada (mA cm^{-2})
k	Coeficiente de transferencia de materia (m s^{-1})
K_1	Constante de equilibrio para la neutralización de cargas con especies de aluminio ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$)
K_2	Constante de equilibrio para la neutralización de cargas con protones ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
m	Coeficiente global de inmersión de contaminantes en un precipitado en formación ($\text{NTU (mg Al dm}^{-3})^{-1}$, $(\text{mg NET dm}^{-3})(\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$, o $(\text{mg DQO dm}^{-3})(\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$, según el contaminante)
n	Coeficiente global de neutralización de cargas con especies de aluminio, ($\text{NTU (mg Al dm}^{-3})^{-1}$, o $(\text{mg NET dm}^{-3})(\text{mg Al dm}^{-3})^{-1}$, según el contaminante)
N_0	Concentración total de NET de la disolución (suma de N_a , N_b y N_c , mg dm^{-3})
N_a	Concentración de la especie de NET en la que sólo el grupo funcional SO_3^- se encuentra ionizado (mg dm^{-3})

N_{a1}	Concentración de N_a refractaria, es decir, que no puede ser eliminada mediante estos métodos de coagulación (mg dm^{-3})
N_{a2}	Concentración de N_a eliminada por neutralización de cargas (mg dm^{-3})
N_{a3}	Concentración de N_a eliminada mediante inmersión o adsorción en precipitado (mg dm^{-3})
N_{a4}	Concentración de N_a remanente, es decir, que puede ser eliminada, pero no lo es bajo unas condiciones de operación dadas (mg dm^{-3})
N_b	Concentración de la especie de NET con el grupo SO_3^- y un grupo OH^- ionizados (mg dm^{-3})
N_c	Concentración de la especie de NET en la que se encuentran ionizados el grupo funcional SO_3^- y los dos grupos OH^- (mg dm^{-3})
N_e	Concentración de NET eliminada bajo unas condiciones dadas (mg dm^{-3})
NET	Negro de Eriocromo T
NET- H_0	Especie de NET en la que se encuentran ionizados el grupo funcional SO_3^- y los dos grupos OH^-
NET- H_1	Especie de NET con el grupo SO_3^- y un grupo OH^- ionizados
NET- H_2	Especie de Negro de Eriocromo T en la que sólo el grupo funcional SO_3^- se encuentra ionizado.
NPS	Neutralización por Precipitación Superficial
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez
O/W	Oil in water (emulsión de aceite en agua)
P_a	Peso atómico del aluminio ($26,98 \text{ g mol}^{-1}$)
pHee	pH alcanzado en estado estacionario
Q	Carga eléctrica aplicada (A h dm^{-3})
q	Caudal volumétrico ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$)
$r_{\text{elec.ia}}$	Velocidad de reacción de proceso electroquímico anódico que involucra a la especie i (mol s^{-1})
$r_{\text{elec.ic}}$	Velocidad de reacción del proceso electroquímico catódico que involucra a la especie i (mol s^{-1})
r_i	Velocidad de transferencia (mol s^{-1}) de componente i entre cada una de las zonas electroquímicas y la zona química
$r_{\text{quim.a}}$	Velocidad de disolución química del ánodo (mol s^{-1})
$r_{\text{quim.c}}$	Velocidad de disolución química del cátodo (mol s^{-1})
T	Temperatura de operación ($^{\circ}\text{C}$)
T_0	Turbidez total de la suspensión (NTU)
T_1	Turbidez refractaria de la suspensión (NTU)

T ₂	Turbidez eliminada mediante neutralización de carga con especies de aluminio (NTU)
T ₃	Turbidez eliminada mediante inmersión de las partículas en un precipitado (NTU)
T ₄	Turbidez que pudiendo ser eliminada, no lo es bajo unas condiciones dadas (NTU)
T ₅	Turbidez eliminada mediante neutralización de carga por adsorción de protones (NTU)
T ₆	Turbidez eliminada por sedimentación de caolinita, que ocurre sin adición de aluminio y bajo todas las condiciones de pH (NTU)
TOA	Tecnologías de Oxidación Avanzada
T _r	Turbidez remanente total bajo unas condiciones dadas (NTU)
V _a	Volumen de la zona anódica (m ³)
V _c	Volumen de la zona catódica (m ³)
V _q	Volumen de la zona química (m ³)
x	Rendimiento de electrodisolución respecto al valor predicho por la Ley de Faraday

8.2. HOJAS DE SEGURIDAD DE LOS COAGULANTES COMERCIALES (SULFATO DE ALUMINIO Y POLICLORURO DE ALUMINIO) MENCIONADOS EN LA EVALUACIÓN ECONÓMICA

SULFATO DE ALÚMINA

HOJAS DE SEGURIDAD

1. Identificación del producto y de la sociedad

Nombre del producto: SULFATO DE ALÚMINA
Datos adicionales:
Identificación de la sociedad: New Química S.L.
C/ Porvenir, 9
28028 Madrid
Teléfono de emergencia: 918 170 015

2. Composición/ información sobre los componentes

Nombre químico: Sulfato de aluminio. Alúmina.
Fórmula química:
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ sólido
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ líquido
Nº CAS: 10043-0-3

3. Identificación de los peligros

Producto considerado no peligroso.

4. Primeros auxilios

Contacto con la piel: Lavar con abundante agua y jabón.
Contacto con los ojos: Lava con abundante agua.

Inhalación: Respirar aire fresco y reposar.
Ingestión: Beber abundante agua y acudir al médico, no provocar el vómito.

5. Medidas de lucha contra Incendios

Este producto no es inflamable ni explosivo.
Los medios de extinción serán los adecuados a las materias en contacto.

6. Medidas en caso de vertido accidental

Precauciones para la protección del medio ambiente:

El sulfato de alúmina se destina a la potabilización y depuración de aguas; no se le atribuyen efectos perniciosos. Se trata de un producto completamente soluble.

Métodos de limpieza

En caso de vertido de producto líquido, por dilución con agua o con neutralización con carbonato sódico o cal, y si es sólido, se procederá a su recogida con toda normalidad (cumpliendo las medidas de protección personal), dado que no es un producto tóxico ni peligroso.

7. Manipulación y almacenamiento

Manipulación:

Se llevará a cabo teniendo en cuenta las medidas de protección personal. En el caso de producto líquido los trasvases se realizarán desde y a través de elementos (depósitos, tuberías, etc.), cuyos materiales sean los reseñados en el punto siguiente

Almacenamiento:

Sólido

Se mantendrá en envases de polietileno, polipropileno o papel, en lugares secos y con buena ventilación.

Líquido

Almacenamiento ilimitado siempre que no se exponga a bajas temperaturas. Los materiales a utilizar son: poliéster-fibra de vidrio, acero inoxidable, depósitos ebottinados o recubiertos de PVC. Las tuberías de trasiego podrán ser de este mismo material.

8. Control de exposición/protección individual

Equipamiento de protección personal:

Producto sólido

Protección respiratoria:	Mascarilla antipolvo
Protección de las manos:	Guantes.
Protección de los ojos:	Gafas de seguridad capaces de evitar la entrada de polvo

Producto líquido

Protección respiratoria:	Exento
Protección de las manos	Guantes Impermeables (latex, PVC, etc.),
Protección de los ojos:	Gafas de seguridad capaces de evitar la llegada de proyección del producto.

9. Propiedades físicas y químicas

POLVO

Aspecto:	Polvo o grano blanco.
Temperatura Fusión:	A alta temperatura no funde, evapora agua.
Densidad aparente:	0,9 – 1,3 g/cc
Solubilidad del producto puro:	Hasta 900 g/l agua a 20 °C
pH:	3,5 solución al 1%

LIQUIDO

Aspecto:	Líquido incoloro / amarillento.
Temperatura Fusión:	-10°C
Densidad:	1,33 ± 0,01 g/cc
pH:	3,6 solución al 1%

10. Estabilidad y reactividad

Condiciones a evitar:

El producto, por si solo, es completamente estable en las situaciones contempladas en la directiva.

Materias a evitar:

El producto tiene un carácter ácido, por lo que se evitará el contacto con otros productos, en especial con aquellos que tengan carácter básico. Al contacto con lejías cloradas puede descomponerlas, liberando gases clorados.

11. Informaciones toxicológicas

Es un producto ni tóxico ni peligroso.

12. Informaciones ecológicas

En la actualidad no conocemos ninguna característica del producto susceptible de producir un efecto peligroso sobre el medio ambiente.

13. Consideraciones relativas a la eliminación

La eliminación del producto excedente no representa ningún peligro.

14. Informaciones relativas al transporte

Su transporte no está sujeto a reglamentación. Carece de todo número relativo a transporte.

15. Informaciones reglamentarias

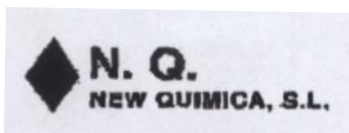
Sustancia no clasificada por la CEE. En cualquier caso se deberán cumplir las disposiciones vigentes en cada país en el momento de la utilización del producto.

16. Otras informaciones

Fecha actualizada: 20/01/2004

Versión: 1

La información de esta ficha de datos de seguridad del producto, está basada en los conocimientos actuales y en las leyes vigentes de la UE y nacionales, en cuanto que las condiciones de trabajo de los usuarios están fuera de nuestro conocimiento y control. El producto debe utilizarse no debe utilizarse para fines ajenos a aquellos que se especifican sin tener primero una instrucción por escrito de su manejo. Es siempre responsabilidad del usuario tomar las medidas oportunas con el fin de cumplir con las exigencias establecidas en las Legislaciones vigentes. La información contenida en esta ficha de seguridad sólo significa una descripción de las exigencias de seguridad del producto y no hay que considerarla como una garantía de sus propiedades.



HOJAS DE SEGURIDAD

1. Identificación del producto y de la sociedad

Nombre del producto: POLICLORURO DE ALUMINIO

Datos adicionales:

Identificación de la sociedad: New Química S.L.

C/ Porvenir, 9

28028 Madrid

Teléfono de emergencia: 918 170 015

2. Composición/ información sobre los componentes

Caracterización química: Policloruro básico de aluminio 40% en masa aprox.

EINECS 215-477-2

CAS 1327-41-9

Preparación: Policloruro básico de aluminio en solución acuosa contenido en Al_2O_3 en peso, 40% aproximadamente.

Clasificación:

Xi; R36/30

Véase la sección 16 para el texto de las frases R mencionadas.

Los Límites de exposición laboral, en caso de existir, figuran en el epígrafe 6

3. Identificación de los peligros

Irrita los ojos y la piel

4. Primeros auxilios

Contacto con la piel: Lavado inmediato, abundante y prolongado con agua.

Quitarse la ropa manchada.

Contacto con los ojos: Lavar con agua abundante durante 15 minutos, consultar al médico.

Inhalación: No produce vapores peligrosos. Si se produce alguna molestia salir al aire libre y conseguir asistencia médica.

Ingestión: No inducir al vómito, hospitalización inmediata.

5. Medidas de lucha contra Incendios

Medios de extinción adecuados	Todos, Producto no inflamable
Medios de extinción que no deben utilizarse:	No aplicable.
Equipo de protección contra Incendio;	Equipo de respiración autónomo y traje protector.
Métodos de limpieza:	Absorber con absorbentes y limpiar con pala y después con agua a presión abundante.

6. Medidas en caso de vertido accidental

Atájese su extensión y bombéese a depósito de socorro.

Neutralícese mediante una solución débilmente alcalina.

Lávese con agua los recipientes contaminados.

7. Manipulación y almacenamiento

Manipulación:	Normas tal que las aplicables a líquidos irritantes.
Condiciones de almacenamiento:	Normas tal que las aplicables a líquidos irritantes. Almacenas entre -20° y +35C. Debe disponerse de cubeto de retención.
Materiales de embalaje o contenedores:	A evitar; cualquier metal no protegido. Puede utilizarse acero ebonitado, policloruro de vinilo enzunchado con poliéster reforzado con cristal textil, polietileno alta presión, poliéster estratificado.
Información adicional:	En condiciones normales de empleo no se producen productos de descomposición peligrosos.

8. Control de exposición/protección individual

<i>Medidas técnicas de protección:</i>	Prever la renovación de aire y/o de extracción suficientes en los lugares de trabajo.
Límites de exposición:	
En la atmósfera de los lugares de trabajo:	Mínimo riesgo de presencia del producto en el aire en las condiciones habituales de utilización. En caso de formación frecuente de finas gotas de solución del producto en el aire (posible inhalación repetida) Recomendación aplicable a: SALES SOLUBLES DE ALUMINIO Expresado en Al.
Francia 1999:	VME - 2 mg/m ³
USA-ACQ1H 2001:	TLV-TWA =2 mg/m ³

Protección respiratoria:	No necesario si el lugar esta suficientemente ventilado
Protección de las manos:	Guantes de goma.
Protección de los ojos:	Gafes protectoras con cubiertas laterales,
Protección de la piel:	Ropas do protección.
Medidas especiales de protección:	Duchas y fuentes oculares próximas a las fuentes de trabajo.

9. Propiedades físicas y químicas

Aspecto:	Líquido a 20 °C.
Color:	Amarillo
Olor:	Ninguno
Densidad relativa:	1,35 gr/cc (a 20 °C)
Viscosidad:	46 cP (a 20°C)
Valor de pH:	< 1
Solubilidad en agua:	Totalmente soluble, con floculación de hidróxido de aluminio (a 20 °C.)
Punto de congelación:	<- 20°C

10. Estabilidad y reactividad

Almacénese a una temperatura entre -20 y 35°C.

Producto estable en condiciones normales de almacenamiento y manipulación.

11. Informaciones toxicológicas

Toxicidad aguda

Inhalación: Los efectos de la inhalación de nieblas de concentración elevada pueden incluir: irritación local a nivel de vías respiratorias.

Dificultad respiratoria.

Riesgo de edema pulmonar.

Ingestión: La ingestión puede provocar quemaduras de las vías digestivas y respiratorias superiores.

Efectos locales:

Contacto con la piel: Gravemente irritante, Incluso corrosivo para la piel.

Contacto con los ojos: Quemaduras graves en conjuntiva y córnea. Graves lesiones con secuelas posibles si no se realiza un lavado rápidamente.

12. Informaciones ecológicas

Diluir y/o neutralizar (formación de un precipitado de hidróxido de aluminio)

Respetase la legislación vigente.

13. Consideraciones relativas a la eliminación

Eliminar los residuos siguiendo las reglamentaciones locales.

14. Informaciones relativas al transporte

ADR No sujeto.

Número de ONU: 3264

RID Clase 8. Apartado 17°C

Número de identificación de peligro/nº de identificación de materia: 80/3264

Etiquetas: 8

IMDG Clase 8

Grupo embalaje: III

NºONU (IMDG): 3264

IATA Clase 6

Grupo embalaje: III

NºONU (IMDG): 3264 Etiquetas: 8

15. Informaciones reglamentarias

Directivas CEE

Fichas de datos de seguridad	D.91/155/CEE modificada por la D.93/112/CEE: Sustancias y preparados peligrosos
------------------------------	---

Clasificación / etiquetado CE

Preparados peligrosos	D.1999/45/CE
-----------------------	--------------

Símbolo:	Irritante Xi
----------	--------------

Frase de riesgo:	R 36/38 Irrita los ojos y la piel.
------------------	------------------------------------

Frases de seguridad:	S20: En caso de contacto con los ojos, lávenlos Inmediata y abundantemente con agua y acúdase al médico. S28: En caso de contacto con la piel, lávese inmediata y abundantemente con agua.
----------------------	---

Nº CE:	215-477-2
--------	-----------

16. Otras informaciones

Texto completo de las frases R que aparecen en la sección 2:

R36/38- Irrita los ojos y la piel.

Fecha actualizada: 20/01/2004

Versión: 1

La información de esta ficha de datos de seguridad del producto, está basada en los conocimientos actuales y en las leyes vigentes de la UE y nacionales, en cuanto que las condiciones de trabajo de los usuarios están fuera de nuestro conocimiento y control. El producto debe utilizarse no debe utilizarse para fines ajenos a aquellos que se especifican sin tener primero una instrucción por escrito de su manejo. Es siempre responsabilidad del usuario tomar las medidas oportunas con el fin de cumplir con las exigencias establecidas en las Legislaciones vigentes. La información contenida en esta ficha de seguridad sólo significa una descripción de las exigencias de seguridad del producto y no hay que considerarla como una garantía de sus propiedades.

